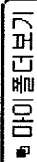




Full Text Download



마이폴더저장



마이폴더보기



INPADOC 문서보기

(54) PROCESS FOR PREPARING POLAR GROUP-CONTAINING OLEFIN COPOLYMER

- (19) 국가 (Country) : JP (Japan)
- (11) 공개번호 (Publication Number) : 2002-155109 (2002.05.28)
▶ [현재진행상태보기](#) ▶ [日本語/한글\(JP\)](#)
- (13) 문헌종류 (Kind of Document) : A (Unexamined Publication)
- (21) 출원번호 (Application Number) : 2001-261968 (2001.08.30)
- (75) 발명자 (Inventor) : IMUDA JUNICHI, KASHIWA NORIO, OTA SEIJI, MORIYA SATORU
- (73) 출원인 (Assignee) : MITSUI CHEMICALS INC.

대표출원인명 : MITSUI CHEMICALS, INC. (A00834)

- (57) 요약 (Abstract) :
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for preparing a polar group-containing olefin copolymer which process is capable of giving an olefin copolymer with a high polymerization activity.

SOLUTION: The process for preparing a polar group-containing olefin copolymer comprises a copolymerization of a 2-20C α -olefin and a polar group-containing monomer having a cyclic structure in the presence of a catalyst comprising (A) a compound of a transition metal selected from Groups 3 through 10 in the periodic table (Group 3 contains lanthanoids and actinoids) and (B) at least one kind of a compound selected from (B-1) an organic aluminiumoxy compound, (B-2) a compound which reacts with the above compound (A) to thereby form an ion pair and (B-3) an organic aluminum compound.

COPYRIGHT: (C)2002.JPO

C08F-004/605 ; C08F-004/645 ; C08F-210/00

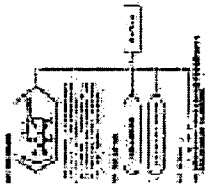
C08F-004/605
C08F-004/645
C08F-210/00

4J028: 4J128

4J028: AA01A AB00A AB01A AC01A AC10A AC28A AC31A AC39A AC41A AC45A AC49A AC50A BA00A

No Image.

2004-175977(2002.11.28)



2002-363210(2001.05.31)



1000-4

2001-181328(1999.12.27)




BA01B BA02B BA03B BB00A BB01B BB02B BC12B BC15B BC16B BC17B BC19B BC24B BC25B BC28B
BC29B EB02 EB03 EB23 EB25 EB26 EC02 EC04 GA26
4J128: AA01 AB00 AB01 AC01 AC10 AC28 AC31 AC39 AC41 AC45 AC49 AC50 AD00 BA00A BA01B
BA02B BA03B BB00A BB01B BB02B BC12B BC15B BC16B BC17B BC19B BC24B BC25B BC28B BC29B
EB02 EB03 EB23 EB25 EB26 EC02 EC04 GA26

▪ (30) 우선권번호 (Priority Number) : JP 2000-272345 (2000.09.07)

▪ 본 특허를 우선권으로 한 특허 :

▪ WIPS 패밀리

 WIPS 패밀리 보기

 패밀리/법적상대 일괄보기

Full Text Download



대표전화 : 02-726-1105 | 팩스 : 02-362-1289 | 메일 : help@wips.co.kr

Copyright©1998-2006 WIPS Co.,Ltd. All rights reserved.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-155109

(P2002-155109A)

(43) 公開日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 4/605		C 0 8 F 4/605	4 J 0 2 8
4/645		4/645	4 J 1 2 8
210/00		210/00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 71 頁)

(21) 出願番号	特願2001-261968 (P2001-261968)	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成13年8月30日 (2001.8.30)	(72) 発明者	伊牟田 淳 一 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株 式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-272345 (P2000-272345)	(72) 発明者	柏 典 夫 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株 式会社内
(32) 優先日	平成12年9月7日 (2000.9.7)	(74) 代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 極性基含有オレフィン共重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い重合活性でオレフィン重合体を得られる極性基含有オレフィン共重合体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 極性基含有オレフィン共重合体の製造方法は、(A) 周期表第3～10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれる遷移金属の化合物と、(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、(B-2) 前記化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、および(B-3) 有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下に、炭素原子数2～20の α -オレフィンと、環状構造を有する極性基含有モノマーとを共重合する。

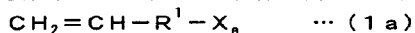
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 周期表第3～10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれる遷移金属の化合物と、(B) (B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2)前記化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、および

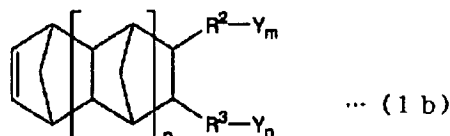
(B-3)有機アルミニウム化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下に、炭素原子数2～20の α -オレフィンと、下記一般式(1a)および/または(1b)で表される極性基含有モノマーとを共重合することを特徴とする極性基含有オレフィン共重合体の製造方法；



(式中、 R^1 は炭素原子数1以上の炭化水素基を示し、 X はOおよび/またはNを含む極性基を示し、 e は1～3の正の整数を示す。)

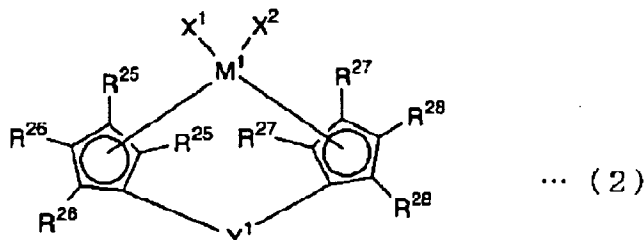
【化1】



(式中、 R^2 は直接結合または炭素原子数1以上の脂肪族炭化水素基を示し、 R^3 は水素原子、直接結合または炭素原子数1以上の脂肪族炭化水素基を示し、 Y はOおよび/またはNを含む極性基を示し、 m および n は0～2の整数であり $m+n$ は0ではなく、 p は0または1である。)

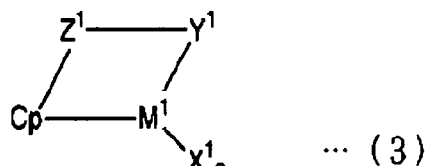
【請求項2】前記遷移金属化合物(A)が、下記一般式(2)、(3)、(4)、(5)、(6)または(7)のいずれかで表され、前記極性基含有モノマーが、上記一般式(1a)において X が $-\text{OH}$ である請求項1に記載の極性基含有オレフィン共重合体の製造方法；

【化2】



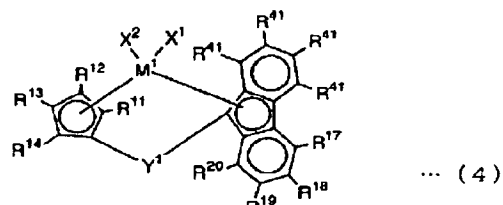
(式中、 M^1 は、周期表第4族の遷移金属原子を示し、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、窒素含有基、リン含有基、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子を示し、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 Y^1 は、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{Ge}-$ 、 $-\text{Sn}-$ 、 $-\text{NR}^{21}-$ 、 $-\text{P}(\text{R}^{21})-$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{R}^{21})-$ 、 $-\text{BR}^{21}$ または $-\text{AlR}^{21}-$ (但し、 R^{21} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子または窒素原子に炭素原子数1～20の炭化水素基が1個または2個結合した窒素化合物残基)を示す。)

【化3】



(式中、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 Cp は M^1 に π 結合しているシクロペンタジエニル基またはその誘導体を示し、 Z^1 は酸素原子、イオウ原子、ホウ素原子または周期表第14族の元素を含む配位子を示し、 Y^1 は窒素原子、リン原子、酸素原子およびイオウ原子から選ばれる原子を含む配位子を示し、 X^1 は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、20個以下の炭素原子を含有し1もしくは2以上の二重結合を有していてもよい炭化水素基、20個以下のケイ素原子を含有するシリル基、ゲルマニウム原子を含有するゲルミル基またはホウ素原子を含有するボロニル基を示す。)

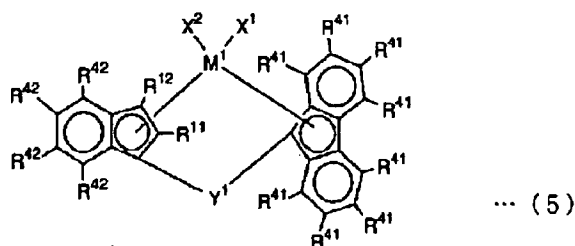
【化4】



(式中、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 R^{11} ないし R^{14} 、 R^{17} ないし R^{20} および R^{41} は

互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~40の炭化水素基、炭素原子数1~40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{41} で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 X^1 および X^2 は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 Y^1 は炭素原子数1~20の2価の炭化水素基、炭素原子数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{21}-$ 、 $-P(R^{21})-$ 、 $-P(O)(R^{21})-$ 、 $-BR^{21}-$ または $-AlR^{21}-$ （但し、 R^{21} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子または窒素原子に炭素原子数1~20の炭化水素基が1個または2個結合した窒素化合物残基である。）を示す。）を示す。）

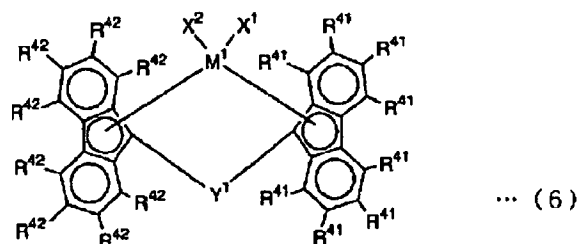
【化5】



（式中、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{41} および R^{42} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~40の炭化水素基、炭素原子数1~40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{41} 、 R^{42} で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 X^1 および X^2 は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 Y^1 は炭素原子数1~20の2価の炭化水素基（但し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{41} および R^{42} のすべてが水素原子である場合は Y^1 はエチレンではない。）、炭素原子数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{21}-$ 、 $-P(R^{21})-$ 、 $-P(O)(R^{21})-$ 、 $-BR^{21}-$ または $-AlR^{21}-$ （但し、 R^{21} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子または窒素原子に炭素原子数1~20の炭化水素基が1個または2個結合した窒素化合物残基である。）を示す。）を示す。）

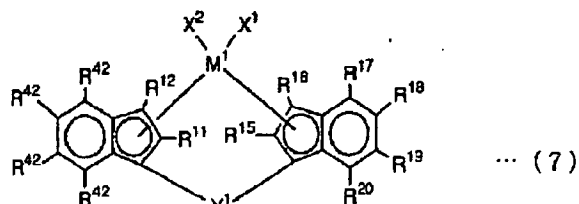
ていてもよく、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子または窒素原子に炭素原子数1~20の炭化水素基が1個または2個結合した窒素化合物残基である。）を示す。）

【化6】



（式中、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 R^{41} および R^{42} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~40の炭化水素基、炭素原子数1~40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 R^{41} 、 R^{42} で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 X^1 および X^2 は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 Y^1 は炭素原子数1~20の2価の炭化水素基、炭素原子数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{21}-$ 、 $-P(R^{21})-$ 、 $-P(O)(R^{21})-$ 、 $-BR^{21}-$ または $-AlR^{21}-$ （但し、 R^{21} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子または窒素原子に炭素原子数1~20の炭化水素基が1個または2個結合した窒素化合物残基である。）を示す。）を示す。）

【化7】



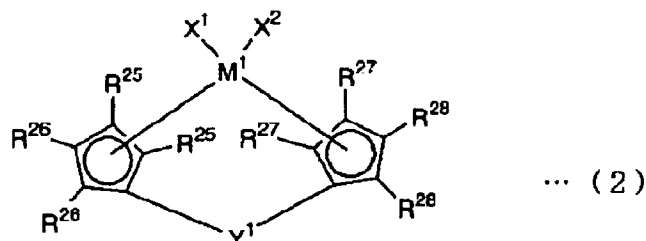
（式中、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{15} ~ R^{20} および R^{42} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~40の炭化水素基、炭素原子数1~40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{42} で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭

素原子とともに環を形成していてもよく、 X^1 および X^2 は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 Y^1 は炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、(但し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{42} で示されるすべてが水素原子である場合は Y^1 はエチレンではない。)、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{21}-$ 、 $-P(R^{21})-$ 、 $-P(O)(R^{21})-$ 、 $-BR^{21}-$ または $-AlR^{21}-$ (但し、 R^{21}

は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子または窒素原子に炭素原子数1～20の炭化水素基が1個または2個結合した窒素化合物残基である。)を示す。)

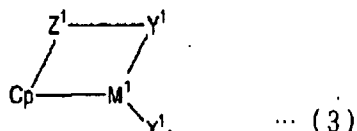
【請求項3】前記遷移金属化合物(A)が、下記一般式(2)、(3)、(4)、(5)、(6)または(7)のいずれかで表され、前記極性基含有モノマーが、上記一般式(1a)においてXが $-NR'R''$ (R' 、 R'' は互いに同一でも異なってもよく、水素原子またはアルキル基である。)である請求項1に記載の極性基含有オレフィン共重合体の製造方法;

【化8】



(式中、 M^1 は、周期表第4族の遷移金属原子を示し、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、窒素含有基、リン含有基、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子を示し、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 Y^1 は、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{21}-$ 、 $-P(R^{21})-$ 、 $-P(O)(R^{21})-$ 、 $-BR^{21}-$ または $-AlR^{21}-$ (但し、 R^{21} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子または窒素原子に炭素原子数1～20の炭化水素基が1個または2個結合した窒素化合物残基である)を示す。)

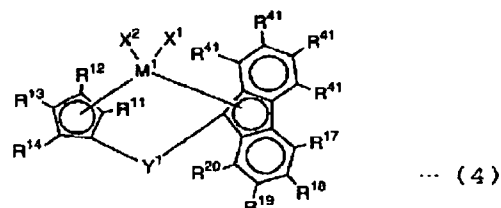
【化9】



(式中、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、Cpは M^1 に π 結合しているシクロペンタジエ

ニル基またはその誘導体を示し、 Z^1 は酸素原子、イオウ原子、ホウ素原子または周期表第14族の元素を含む配位子を示し、 Y^1 は窒素原子、リン原子、酸素原子およびイオウ原子から選ばれる原子を含む配位子を示し、 X^1 は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、20個以下の炭素原子を含有し1もしくは2以上の二重結合を有していてもよい炭化水素基、20個以下のケイ素原子を含有するシリル基またはゲルマニウム原子を含有するゲルミル基またはホウ素原子を含有するボロニル基を示す。)

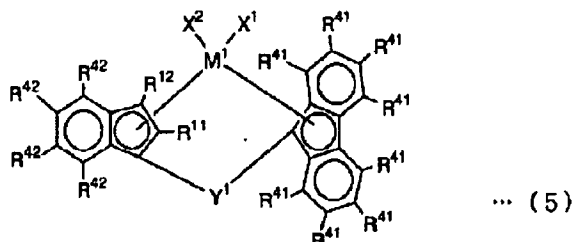
【化10】



(式中、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 R^{11} ないし R^{14} 、 R^{17} ないし R^{20} および R^{41} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～40の炭化水素基、炭素原子数1～40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{41} で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。但し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{41} の全てが水素の場合、あるいは R^{12} または R^{13} がtert-ブチル基で、その他の R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{41} が水素原子の場合は除

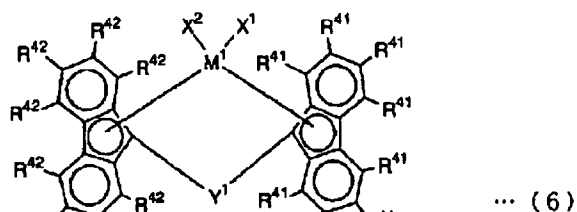
く。また、 X^1 および X^2 は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数 1~20 の炭化水素基、炭素原子数 1~20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 Y^1 は炭素原子数 1~20 の 2 価の炭化水素基、炭素原子数 1~20 の 2 価のハロゲン化炭化水素基、2 価のケイ素含有基、2 価のゲルマニウム含有基、2 価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{21}-$ 、 $-P(R^{21})-$ 、 $-P(O)(R^{21})-$ 、 $-BR^{21}$ -または $-AlR^{21}$ - (但し、 R^{21} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数 1~20 の炭化水素基、炭素原子数 1~20 のハロゲン化炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子または窒素原子に炭素原子数 1~20 の炭化水素基が 1 個または 2 個結合した窒素化合物残基である。) を示す。)

【化 1 1】



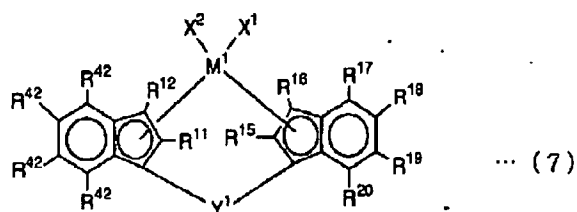
(式中、 M^1 は周期表第 4 族から選ばれる遷移金属原子を示し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{41} および R^{42} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数 1~40 の炭化水素基、炭素原子数 1~40 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{41} 、 R^{42} で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 X^1 および X^2 は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数 1~20 の炭化水素基、炭素原子数 1~20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 Y^1 は炭素原子数 1~20 の 2 価の炭化水素基 (但し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{41} および R^{42} のすべてが水素原子である場合は Y^1 はエチレンではない。)、炭素原子数 1~20 の 2 価のハロゲン化炭化水素基、2 価のケイ素含有基、2 価のゲルマニウム含有基、2 価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{21}-$ 、 $-P(R^{21})-$ 、 $-P(O)(R^{21})-$ 、 $-BR^{21}$ -または $-AlR^{21}$ - (但し、 R^{21} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数 1~20 の炭化水素基、炭素原子数 1~20 のハロゲン化炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子または窒素原子に炭素原子数 1~20 の炭化水素基が 1 個または 2 個結合した窒素化合物残基である。) を示す。)

【化 1 2】



(式中、 M^1 は周期表第 4 族から選ばれる遷移金属原子を示し、 R^{41} および R^{42} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数 1~40 の炭化水素基、炭素原子数 1~40 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 R^{41} 、 R^{42} で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 X^1 および X^2 は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数 1~20 の炭化水素基、炭素原子数 1~20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 Y^1 は炭素原子数 1~20 の 2 価の炭化水素基、炭素原子数 1~20 の 2 価のハロゲン化炭化水素基、2 価のケイ素含有基、2 価のゲルマニウム含有基、2 価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{21}-$ 、 $-P(R^{21})-$ 、 $-P(O)(R^{21})-$ 、 $-BR^{21}$ -または $-AlR^{21}$ - (但し、 R^{21} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数 1~20 の炭化水素基、炭素原子数 1~20 のハロゲン化炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子または窒素原子に炭素原子数 1~20 の炭化水素基が 1 個または 2 個結合した窒素化合物残基である。) を示す。)

【化 1 3】



(式中、 M^1 は周期表第 4 族から選ばれる遷移金属原子を示し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{15} ~ R^{20} および R^{42} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数 1~40 の炭化水素基、炭素原子数 1~40 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{42} で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 X^1 および X^2 は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数 1~20 の炭化水素基、炭素原子数 1~20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 Y^1 は炭素原子数 1~20 の 2 価の炭化水素基、炭素原子数 1~20 の 2

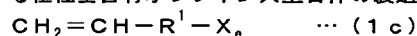
価のハロゲン化炭化水素基、(但し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{42} で示されるすべてが水素原子である場合は Y^1 はエチレンではない。)、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{21}-$ 、 $-P(R^{21})-$ 、 $-P(O)(R^{21})-$ 、 $-BR^{21}-$ または $-AlR^{21}-$ (但し、 R^{21} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子または窒素原子に炭素原子数1~20の炭化水素基が1個または2個結合した窒素化合物残基である。)を示す。)

【請求項4】(A)周期表第3~10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれる遷移金属の化合物と、(B)(B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2)前記化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、および

(B-3)有機アルミニウム化合物

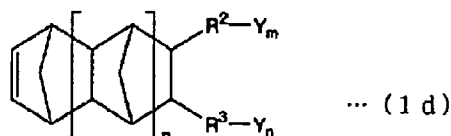
から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下、水素の共存下に、炭素原子数2~20の α -オレフィンと、下記一般式(1c)または(1d)で表される極性基含有モノマーとを共重合することを特徴とする極性基含有オレフィン共重合体の製造方法；



(式中、 R^1 は炭素原子数1以上の炭化水素基を示し、 X は $-OR$ 、 $-COOR$ 、 $-CRO$ 、 $-C(O)NR_2$ 、 $-C(O)R$ (但し、 R は水素原子または炭化水素基)、エポキシ基、 $-C\equiv N$ または $-NR'R''$

(R' 、 R'' は互いに同一でも異なってもよく、水素原子またはアルキル基である。)を示し、 e は1~3の正の整数を示す。)

【化14】



(式中、 R^2 は直接結合または炭素原子数1以上の脂肪族炭化水素基を示し、 R^3 は水素原子、直接結合または炭素原子数1以上の脂肪族炭化水素基を示し、 Y は $-OR$ 、 $-COOR$ 、 $-CRO$ 、 $-C(O)NR_2$ 、 $-C(O)R$ (但し、 R は水素原子または炭化水素基)、エポキシ基、 $-C\equiv N$ または $-NH_2$ を示し、 m および n は0~2の整数であり $m+n$ は0ではなく、 p は0または1である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、極性基含有オレフィン共重合体の製造方法に関し、さらに詳しくは、高い重合活性で極性基含有オレフィン共重合体を得られるよ

うな極性基含有オレフィン共重合体の製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】一般にポリオレフィン、成形性、耐熱性、機械的特性、衛生適合性、耐水蒸気透過性等に優れ、成型品外観が良好であるなどの特長を有することから、押出成型品、中空成型品などの包装材料に広く使用されている。しかし、ポリオレフィン、分子中に極性基を含まないため、ナイロン、EVOHなどの極性樹脂や金属などに対する接着性が低く、これらの材料と多層成形体を得られないという問題があった。極性基を含有するポリオレフィンを製造する方法として、ポリオレフィンに極性基含有モノマーをラジカル重合を利用してグラフトし、極性物質との親和性を向上させる方法が広く行われているが、この方法ではグラフト反応と並行してポリオレフィン同士の架橋や分子鎖の切断が起こるため、得られたグラフト重合体の成形性が劣る場合がある。

【0003】一方、従来エチレン単重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン単重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのオレフィン重合体を製造する方法として、マグネシウム、ハロゲンおよび電子供与体を含む固体状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、またはバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒の存在下に、オレフィンを重合させる方法が知られている。また、これらの触媒を用いた極性モノマーとの共重合においては分子量分布や組成分布が広く、重合活性も低いという問題があった。例えば、極性基を含有するポリオレフィンを製造する方法として、特開平1-259012号公報、2-51510号公報、2-51511号公報、3-177403号公報で公開されているように、チーグラ重合触媒を用いてオレフィンと極性基含有モノマーとを共重合した場合には、低温での重合しか行えないために、活性が低いという問題点があることが知られている。一般に、ジルコニウムなどの遷移金属化合物と有機アルミニウムオキシ化合物(アルミノキサン)とからなるメタロセン系触媒の存在下にオレフィンを重合させる方法が知られており、メタロセン系触媒を用いると高活性で分子量の高いオレフィン重合体を得られ、得られたオレフィン重合体は分子量分布および組成分布が狭いことが知られている。

【0004】また極性基を含有するポリオレフィンを製造する方法としてメタロセン触媒を用いる方法も知られている。例えば、OH基含有オレフィンの重合を非架橋シクロペンタジエニル基、架橋および非架橋ビスインデニル基、エチレン架橋無置換インデニル基/フルオレニル基の配位子を有するメタロセン化合物を用いて行うことはMacromolecules, 28, 5351 (1995); Macromolecules, 29, 5255 (1996); Polymer Preprints, Japan, 49 (2), 215 (200

0)などで公知である。

【0005】また、極性基として NR_2 (R =アルキル基)を有するオレフィンに非架橋シクロペンタジエニル基、架橋および非架橋ビスインデニル基、架橋無置換インデニル基/シクロペンタジエニル基の配位子を有するメタロセン化合物を用いて行うことは、Macromolecules, 31, 2019 (1998), Macromolecules, 32, 14 (1999)で公知となっている。

【0006】また、メタロセン化合物以外の有機金属化合物を用いる方法などがScience, 287, 460 (2000)、OCOP2 000 at Oslo, Books of Abstracts (C. W. Chien)などで公知である。しかしながら、これらの方法では、重合活性が非常に低いという欠点があった。そのために、極性基を保護基で保護する方法などが行われている。例えば、Macromolecules, 31, 2019 (1998); J. Am. Chem. Soc., 114, 9679 (1992), Polymer Preprints, Japan, 49 (2), 209 (2000), Polymer Preprints, Japan, 49 (2), 213 (2000)などに例示されている。

【0007】しかしながら、これらの方法は保護基を導入し、反応後に保護基を除去しなければならず、操作が煩雑である。本発明者らは、このような従来技術に鑑みて検討した結果、ラジカル重合やチーグラー重合触媒を用いることなく、シクロペンタジエニル基やその他の特殊な配位子を導入した遷移金属触媒の存在下にオレフィンと極性基含有モノマーを共重合することで高い重合活性で、極性基を含むオレフィン重合体を製造できることを見出し本発明を完成するに至った。

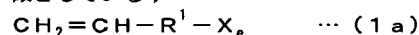
【0008】さらに、このような極性基をポリマー鎖の片末端のみ、または主鎖内部と片末端に選択的に導入する方法は知られていなかった。そして本発明者らは、極性基をポリマー鎖の片末端のみ、または主鎖内部と片末端に選択的に導入する方法を見出し本発明を完成するに至った。

【0009】

【発明の目的】本発明は、高い重合活性で極性基含有オレフィン共重合体を得られるような極性基含有オレフィン共重合体の製造方法を提供することを目的としている。

【0010】

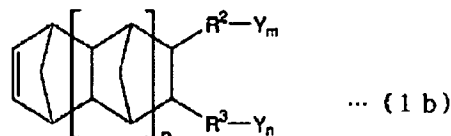
【発明の概要】本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体の製造方法は、(A) 周期表第3～10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれる遷移金属の化合物と、(B) (B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(B-2)前記化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、および(B-3)有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下に、炭素原子数2～20の α -オレフィンと、下記一般式(1a)および/または(1b)で表される極性基含有モノマーとを共重合することを特徴としている；



(式中、 R^1 は炭素原子数1以上の炭化水素基を示し、 X はOおよび/またはNを含む極性基を示し、 e は1～3の正の整数を示す。)

【0011】

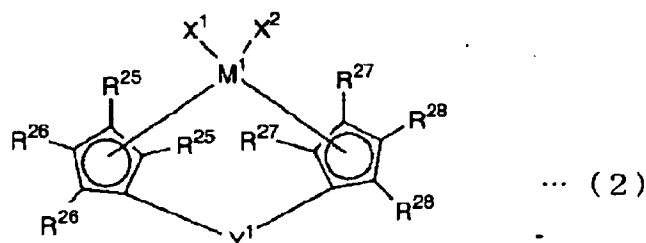
【化15】



【0012】(式中、 R^2 は直接結合または炭素原子数1以上の脂肪族炭化水素基を示し、 R^3 は水素原子、直接結合または炭素原子数1以上の脂肪族炭化水素基を示し、 Y はOおよび/またはNを含む極性基を示し、 m および n は0～2の整数であり $m+n$ は0ではなく、 p は0または1である。)。本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体の製造方法では、前記遷移金属化合物(A)として、下記一般式(2)、(3)、(4)、(5)、(6)または(7)のいずれか、好ましくは(2)、(3)、(4)、(5)または(6)のいずれかで表されるもの、前記極性基含有モノマーとして、上記一般式(1a)において X が $-\text{OH}$ であるもの、上記一般式(1b)において Y が $-\text{OH}$ であるものが用いられる；

【0013】

【化16】



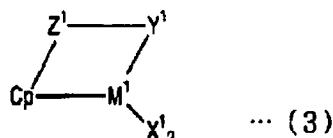
【0014】(式中、 M' は、周期表第4族の遷移金属原子を示し、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、窒素含有基、リン含有基、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオ

ウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子を示し、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～20の炭

化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 Y^1 は、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{21}-$ 、 $-P(R^{21})-$ 、 $-P(O)(R^{21})-$ 、 $-BR^{21}-$ または $-AlR^{21}-$ （但し、 R^{21} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子または窒素原子に炭素原子数1～20の炭化水素基が1個または2個結合した窒素化合物残基である）を示す。）

【0015】

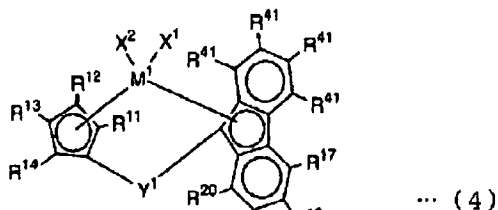
【化17】



【0016】（式中、 M' は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 Cp は M' に π 結合しているシクロペンタジエニル基またはその誘導体を示し、 Z' は酸素原子、イオウ原子、ホウ素原子または周期表第14族の元素を含む配位子を示し、 Y^1 は窒素原子、リン原子、酸素原子およびイオウ原子から選ばれる原子を含む配位子を示し、 X^1 は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、20個以下の炭素原子を含有し1もしくは2以上の二重結合を有していてもよい炭化水素基、20個以下のケイ素原子を含有するシリル基、ゲルマニウム原子を含有するゲルミル基またはホウ素原子を含有するボロニル基を示す。）

【0017】

【化18】

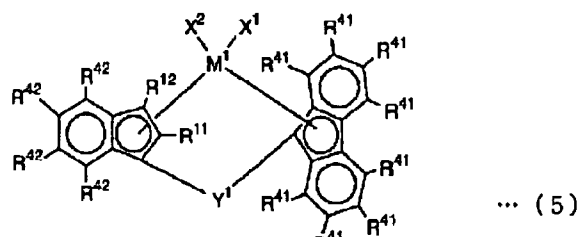


【0018】（式中、 M' は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 R^{11} ないし R^{14} 、 R^{17} ないし R^{20} および R^{41} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～40の炭化水素基、炭素原子数1～40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{41} で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成して

もよく、 X^1 および X^2 は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 Y^1 は炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{21}-$ 、 $-P(R^{21})-$ 、 $-P(O)(R^{21})-$ 、 $-BR^{21}-$ または $-AlR^{21}-$ （但し、 R^{21} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子または窒素原子に炭素原子数1～20の炭化水素基が1個または2個結合した窒素化合物残基である。）を示す。）

【0019】

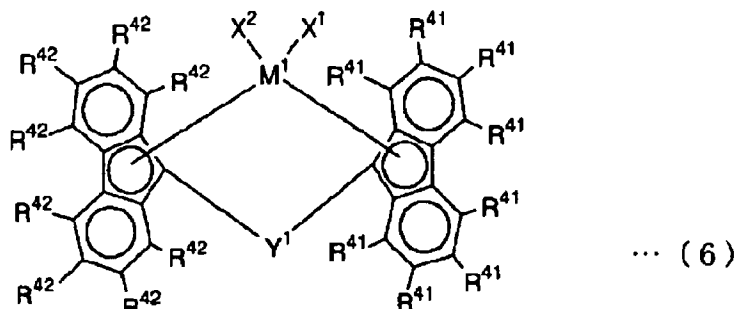
【化19】



【0020】（式中、 M' は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{41} および R^{42} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～40の炭化水素基、炭素原子数1～40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{41} 、 R^{42} で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 X^1 および X^2 は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 Y^1 は炭素原子数1～20の2価の炭化水素基（但し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{41} および R^{42} のすべてが水素原子である場合は Y^1 はエチレンではない。）、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{21}-$ 、 $-P(R^{21})-$ 、 $-P(O)(R^{21})-$ 、 $-BR^{21}-$ または $-AlR^{21}-$ （但し、 R^{21} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子または窒素原子に炭素原子数1～20の炭化水素基が1個または2個結合した窒素化合物残基である。）を示す。）

【0021】

【化20】

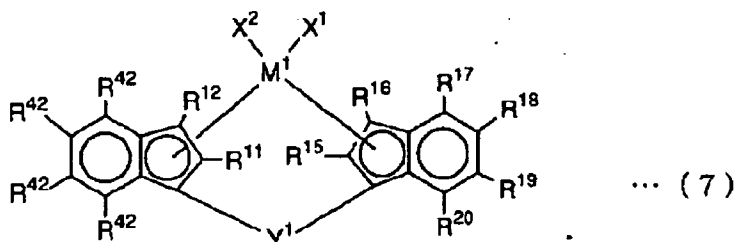


【0022】(式中、 M' は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 R^{41} および R^{42} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~40の炭化水素基、炭素原子数1~40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 R^{41} 、 R^{42} で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 X^1 および X^2 は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 Y^1 は炭素原子数1~20の2価の炭化水素基、炭素原子数1~2

0の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{21}-$ 、 $-P(R^{21})-$ 、 $-P(O)(R^{21})-$ 、 $-BR^{21}-$ または $-A(R^{21})-$ (但し、 R^{21} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子または窒素原子に炭素原子数1~20の炭化水素基が1個または2個結合した窒素化合物残基である。)を示す。)

【0023】

【化21】



【0024】(式中、 M' は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{15} ~ R^{20} および R^{42} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~40の炭化水素基、炭素原子数1~40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{42} で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 X^1 および X^2 は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 Y^1 は炭素原子数1~20の2価の炭化水素基、炭素原子数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、(但し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{42} で示されるすべてが水素原子である場合は Y^1 はエチレンではない。)、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR$

$^{21}-$ 、 $-P(R^{21})-$ 、 $-P(O)(R^{21})-$ 、 $-BR^{21}-$ または $-A(R^{21})-$ (但し、 R^{21} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子または窒素原子に炭素原子数1~20の炭化水素基が1個または2個結合した窒素化合物残基である。)を示す。)

また本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体の製造方法の他の態様では、前記遷移金属化合物(A)として、上記一般式(2)、(3)、(4)、(5)、(6)または(7)のいずれか、好ましくは(2)、(3)、(5)、(6)または(7)のいずれかで表されるもの、前記極性基含有モノマーとして、上記一般式(1a)においてXが $-NR'R''$ (R' 、 R'' は互いに同一でも異なってもよく、水素原子またはアルキル基である。)であるもの、上記一般式(1b)においてYが $-NR_2$ (但し、Rはアルキル基)であるものが好んで用いられる。

【0025】本発明の他の態様に係る極性基含有オレフィン共重合体の製造方法は、(A)周期表第3~10族

(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれる遷移金属の化合物と、(B)(B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(B-2)前記化合物

(A)と反応してイオン対を形成する化合物、および(B-3)有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下、水素の共存下に、炭素原子数2~20の α -オレフィンと、下記一般式

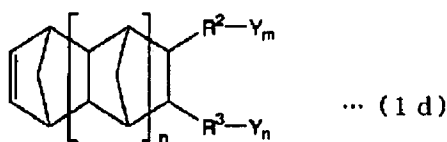
(1c)および/または(1d)で表される極性基含有モノマーとを共重合することを特徴としている；
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}^1-\text{X}_e$... (1c)

(式中、 R^1 は炭素原子数1以上の炭化水素基を示し、 X は $-\text{OR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CRO}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ (但し、 R は水素原子または炭化水素基)、エポキシ基、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ または $-\text{NR}'\text{R}''$

(R' 、 R'' は互いに同一でも異なってもよく、水素原子またはアルキル基)を示し、 e は1~3の正の整数を示す。)

【0026】

【化22】



【0027】(式中、 R^2 は直接結合または炭素原子数1以上の脂肪族炭化水素基を示し、 R^3 は水素原子、直接結合または炭素原子数1以上の脂肪族炭化水素基を示し、 Y は $-\text{OR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CRO}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ (但し、 R は水素原子または炭化水素基)、エポキシ基、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ または $-\text{NH}_2$ を示し、 m および n は0~2の整数であり $m+n$ は0ではなく、 p は0または1である。)

【0028】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体の製造方法について具体的に説明する。本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体の製造

方法では、(A)周期表第3~10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれる遷移金属の化合物と、(B)(B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(B-2)前記化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、および(B-3)有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下に、炭素原子数2~20の α -オレフィンと、特定の極性基含有モノマーとを共重合している。

【0029】まず、本発明で用いられる各成分について説明する。

(A)遷移金属化合物

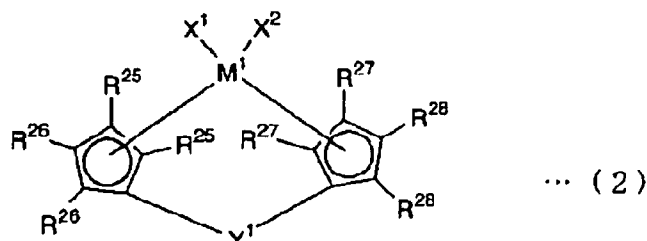
本発明で用いられる遷移金属化合物(A)は、周期表第3~10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれる遷移金属の化合物である。

【0030】周期表第3~10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれる遷移金属として具体的には、例えばスカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、パラジウム、ニッケル、コバルト、ロジウム、イットリウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガ、ルニウム、鉄、ルテニウムなどが挙げられ、好ましくはスカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、パラジウム、ニッケル、コバルト、ロジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、コバルト、ロジウムなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

【0031】このような遷移金属化合物(A)として好ましくは下記一般式(2)、(3)、(4)、(5)、(6)または(7)のいずれかで表される遷移金属化合物が挙げられる。まず一般式(2)で表される化合物について説明する。

【0032】

【化23】



【0033】式中、 M^1 は、周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、窒素含有基、リン含有基、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子などを示す。

【0034】窒素含有基としてはアミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

【0035】リン含有基としてはジメチルフォスフィ

ノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基などが挙げられる。炭素原子数1~20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニリル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

【0036】炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数1~20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としてはヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0037】イオウ含有基としては前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0038】ケイ素含有基としてはメチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0039】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。また R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} で示される基のうち、互いに

隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。なお、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} が各々2ヶ所に表示されているが、それぞれ例えば R^{25} と R^{25} などは、同一の基でもよくまた相異なる基でもよい。 R^{25} ないし R^{28} で示される基のうち同一の符号を付したものは、それらを継いで、環を形成する場合の好ましい組み合わせを示している。

【0040】 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子とともに形成する環としてはベンゼン環、ナフタレン環、アセナフテン環、インデン環などの縮環基、および前記縮環基上の水素原子がメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基で置換された基が挙げられる。

【0041】これらのうち炭素原子数1~20の炭化水素基または水素原子であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピル、ブチルの炭素原子数1~4の炭化水素基、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環上の水素原子がメチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、tert-ブチルなどのアルキル基で置換された基であることが好ましい。

【0042】 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、上記 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} と同様の炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示す。これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。

【0043】 Y^1 は、炭素原子数1~20の2価の炭化水素基、炭素原子数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-Ge-、-Sn-、-NR²¹-、-P(R²¹)-、-P(O)(R²¹)-、-BR²¹-または-AIR²¹-（但し、 R^{21} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子または窒素原子に炭素原子数1~20の炭化水素基が1個または2個結合した窒素化合物残基である）を示す。

【0044】炭素原子数1~20の2価の炭化水素基として具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基；ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などが挙げられる。

【0045】炭素原子数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基として具体的には、クロロメチレンなどの上記炭素原子数1~20の2価の炭化水素基をハロゲン化し

た基などが挙げられる。2価のケイ素含有基としては、シリレン、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン基；アルキルアリールシリレン基；アリールシリレン基；テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレンなどのアルキルジシリレン基；アルキルアリールジシリレン基；アリールジシリレン基などが挙げられる。

【0046】2価のゲルマニウム含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基などが挙げられる。2価のスズ含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基などが挙げられる。また、 R^{21} は、上記 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} と同様の炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、ハロゲン原子、または窒素原子に炭素原子数1～20の炭化水素基が1個または2個結合した窒素化合物残基である。

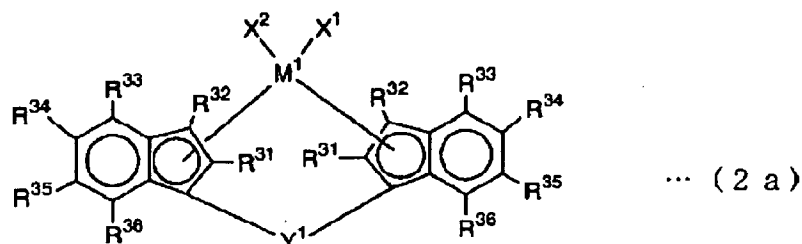
【0047】これらのうち Y^1 は、ジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレンなどの置換シリレン基、あるいはアルキレン基が特に好ましい。以下に、前記一般式(2)で表される遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルフォネート)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(メタンスルフォネート)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルフォネート)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-クロロベンゼンスルフォネート)、エチレン-ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(シクロペンタジエニル)(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(インデニル)ジ

ルコニウムビス(トリフルオロメタンスルフォネート)、ジメチルシリレン-ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(4-メチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(4-メチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、N,N-ジフェニルアミノポリリデン-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、N,N-ジナフチルアミノポリリデン-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、N,N-ジメチルアミノポリリデン-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、N-メチル-N-フェニルアミノポリリデン-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0048】また上記のような化合物中のジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることできる。前記一般式(2)で表される遷移金属化合物としてより具体的には、下記一般式(2a)または(2b)で表される遷移金属化合物がある。

【0049】

【化24】



【0050】式中、 M^1 は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。 R^{31} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～6の炭化水素基を示し、具体的にはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシルなどのアルキル基；ビニル、プロペニルなどのアルケニル基などが挙げられる。これらのうちインデニル基に結合した炭素原子が1級のアルキル基が好ましく、さらに炭素原子数1～4のアルキル基が好ましく、特にメチル基およびエチル基が好ましい。

【0051】 R^{32} 、 R^{34} 、 R^{35} および R^{36} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または R^{31} と同様の炭素原子数1～6の炭化水素基を示す。 R^{33} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数6～16のアリール基を示し、具体的にはフェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、アントリル、フェナントリル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどが挙げられる。これらのうちフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリルであることが好ましい。

【0052】これらのアリール基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、 α -または β -ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニルなどのアリール基などの炭素原子数1～20の炭化水素基；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリルなどの有機シリル基で置換されていてもよい。

【0053】 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式(2)中の X^1 および X^2 と同義である。これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数1～20の炭化水素基であることが好ましい。 Y^1 は、

前記一般式(2)中の Y^1 と同義である。これらのうち、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のアルキレン基、2価のホウ素原子含有ボロニル基であることが好ましく、2価のケイ素含有基、2価のアルキレン基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレン、アルキルアルキレン、アリールアルキレンであることがより好ましい。

【0054】以下に上記一般式(2a)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。*rac*-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(α -ナフチル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(β -ナフチル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(1-アントリル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(2-アントリル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(9-アントリル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(*p*-フルオロフェニル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(*p*-ペンタフルオロフェニル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(*p*-クロロフェニル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(*m*-クロロフェニル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(*o*-クロロフェニル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(*o*,*p*-ジクロロフェニル)フェニルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(*p*-ブロモフェニル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(*p*-トリル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(*m*-トリル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(*o*-トリル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(*o*,*o'*-ジメチルフェニル)-1-インデニル)]ジルコニウム

- ・メタンスルフィネート、*r*
- ac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)]ジルコニウムクロリド
- ・メタンスルフォナー
- ト、*rac*-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-(α -ナフチル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-

ビス[1-(2-エチル-4-(β-ナフチル)インデニル)]ジルコ
ニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-
エチル-4-(2-メチル-1-ナフチル)インデニル)]ジルコ
ニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エ
チル-4-(5-アセナフチル)インデニル)]ジルコニウムジ
クロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-
(9-アントリル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-(9-フェナ
ントリル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-
ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-(o-メチルフエ
ニル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメ
チルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-(m-メチルフエニル)
インデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシ
リレン-ビス[1-(2-エチル-4-(p-メチルフエニル)インデ
ニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン
-ビス[1-(2-エチル-4-(2,3-ジメチルフエニル)インデ
ニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-
ビス[1-(2-エチル-4-(2,4-ジメチルフエニル)インデ
ニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-
ビス[1-(2-エチル-4-(2,5-ジメチルフエニル)インデ
ニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-
ビス[1-(2-エチル-4-(2,4,6-トリメチルフエニル)イン
デニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレ
ン-ビス[1-(2-エチル-4-(o-クロロフェニル)インデ
ニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-
ビス[1-(2-エチル-4-(m-クロロフェニル)インデニル)]
ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス
[1-(2-エチル-4-(p-クロロフェニル)インデニル)]ジル
コニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-
エチル-4-(2,3-ジクロロフェニル)インデニル)]ジルコ
ニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-
エチル-4-(2,6-ジクロロフェニル)インデニル)]ジルコ
ニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-
エチル-4-(3,5-ジクロロフェニル)インデニル)]ジルコ
ニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-
エチル-4-(2-ブロモフェニル)インデニル)]ジルコニウ
ムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチ
ル-4-(3-ブロモフェニル)インデニル)]ジルコニウムジ
クロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-
(4-ブロモフェニル)インデニル)]ジルコニウムジクロリ
ド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-(4-ビ
フェニル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-
ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-(4-トリメチル
シルルフェニル)インデニル)]ジルコニウムジクロリ
ド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-n-プロピル-4-フ
ェニル)インデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメ
チルシリレン-ビス[1-(2-n-プロピル-4-(α-ナフチル)
インデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシ
リレン-ビス[1-(2-n-プロピル-4-(β-ナフチル)インデ
ニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-

[illegible]

ジメチルゲルミル-ビス[1-(2-n-プロピル-4-フェニルインデニル)]ジルコニウムジクロリドなど。

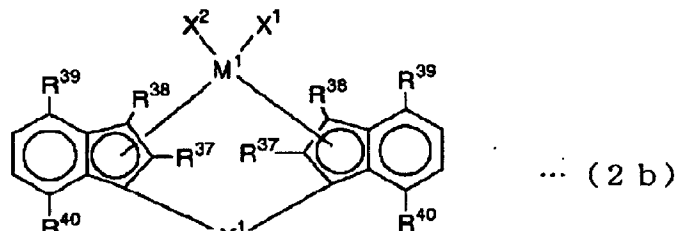
【0055】また上記のような化合物中のジルコニウムをチタンまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることできる。本発明では、通常前記一般式(2a)で表される遷移金属化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。このような一般式(2a)で表される遷移金属化合物は、Jour

nal of Organometallic Chem. 288(1985)、第63-67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0,320,762号明細書および実施例に準じて製造することができる。

【0056】次に、一般式(2b)で表される遷移金属化合物について説明する。

【0057】

【化25】



【0058】式中、M'は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R³⁷およびR³⁸は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、前記一般式(2)中のR²⁵、R²⁶、R²⁷およびR²⁸と同様の窒素含有基、リン含有基、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基またはハロゲン原子を示す。

【0059】これらのうちR³⁷は、炭素原子数1~20の炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素原子数1~3の炭化水素基であることが好ましく、R³⁸は、水素原子または炭素原子数1~20の炭化水素基であることが好ましく、特に水素原子または、メチル、エチル、プロピルの炭素原子数1~3の炭化水素基であることが好ましい。

【0060】R³⁹およびR⁴⁰は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数1~20のアルキル基を示し、具体的にはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどの直鎖状または分岐状アルキル基；ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基などが挙げられる。

【0061】これらのうちR³⁹は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。X¹およびX²は、互いに同一でも異なっていてもよく、前記一般式(2)中のX¹およびX²と同義である。Y¹は、前記一般式(2)中のY¹と同義である。以下に上記一般式(2b)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。

【0062】rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2,7-ジメチル-4-n-プロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)]

ニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2,7-ジメチル-4-n-ブチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2,7-ジメチル-4-sec-ブチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2,7-ジメチル-4-tert-ブチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2,7-ジメチル-4-n-ペンチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2,7-ジメチル-4-n-ヘキシルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2,7-ジメチル-4-シクロヘキシルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2,7-ジメチル-4-フェニルエチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2,7-ジメチル-4-フェニルジクロロメチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2,7-ジメチル-4-クロロメチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシリルメチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(i-プロピル)シリレン-ビス[1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(n-ブチル)シリレン-ビス[1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(シクロヘキシル)シリレン-ビス[1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス[1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス[1-(2,7-ジメチル-4-tert-ブチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド

ド、rac-ジフェニルシリレン-ビス[1-(2, 7-ジメチル-4-*t*-ブチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス[1-(2, 7-ジメチル-4-*i*-プロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス[1-(2, 7-ジメチル-4-エチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル)シリレン-ビス[1-(2, 7-ジメチル-4-*i*-プロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン-ビス[1-(2, 7-ジメチル-4-*i*-プロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-エチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-エチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-*n*-プロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-*n*-ブチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-sec-ブチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-*t*-ブチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-*n*-ペンチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-*n*-ヘキシルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-シクロヘキシルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-トリメチルシリルメチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-フェニルエチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-フェニルジクロロメチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-クロロメチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(i-プロピル)シリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(n-ブチル)シリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(シクロヘキシル)シリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-

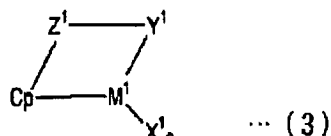
i-プロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-*t*-ブチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-*t*-ブチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-エチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル)シリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル)シリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン-ビス[1-(2, 3, 7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル)]ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル)]ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル)]ジルコニウム-ビス(メタンスルフォネート)、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル)]ジルコニウム-ビス(p-フェニルスルフィナト)、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-3-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4, 6-ジ-*i*-プロピルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-フェニル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス[1-(2, 4, 7-トリメチルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-イソプロピリデン-ビス[1-(2, 4, 7-トリメチルインデニル)]ジルコニウムジクロリドなど。

【0063】また上記のような化合物中のジルコニウムをチタンまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることでもできる。これらの中で、4位に*i*-プロピル、sec-ブチル、tert-ブチル基などの分岐アルキル基を有するものが、特に好ましい。本発明では、通常前記一般式(2b)で表される遷移金属化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

【0064】上記のような一般式(2b)で表される遷移金属化合物は、インデン誘導体から既知の方法例えば特開平4-268307号公報に記載されている方法により合成することができる。

【0065】

【化26】



【0066】式中、 M' は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。Cpは、 M' に π 結合しているシクロペンタジエニル基またはその誘導体を示す。 Z' は、酸素原子、イオウ原子、ホウ素原子または周期表第14族の元素を含む配位子を示し、例えば $-Si(R^{22}_2)-$ 、 $-C(R^{22}_2)-$ 、 $-Si(R^{22}_2)Si(R^{22}_2)-$ 、 $-C(R^{22}_2)C(R^{22}_2)-$ 、 $-C(R^{22}_2)C(R^{22}_2)C(R^{22}_2)-$ 、 $-C(R^{22}_2)=C(R^{22}_2)-$ 、 $-C(R^{22}_2)Si(R^{22}_2)-$ 、 $-Ge(R^{22}_2)-$ などである。

【0067】 Y' は、窒素原子、リン原子、酸素原子またはイオウ原子を含む配位子を示し、例えば $-N(R^{23})-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-P(R^{23})-$ などである。また Z' と Y' とで縮合環を形成してもよい。上記 R^{22} は水素原子または20個までの非水素原子をもつアルキル、アリール、シリル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール基およびそれらの組合せから選ばれた基であり、 R^{23} は炭素原子数1~10のアルキル、炭素原子数6~10のアリール基若しくは炭素原子数7~10のアラルキル基であるか、または1個若しくはそれ以上の R^{22} と30個までの非水素原子の縮合環系を形成してもよい。

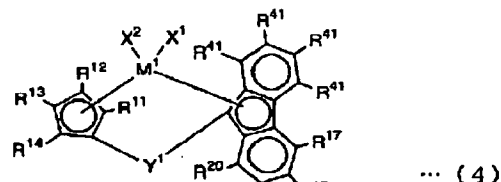
【0068】 X' は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、20個以下の炭素原子を含有する1あるいは2個以上の二重結合を有していてもよい炭化水素基、20個以下のケイ素原子を含有するシリル基、ゲルマニウム原子を含有するゲルミル基またはホウ素原子を含有するボロニル基を示す。以下に上記一般式(2b)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。

【0069】(tert-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(tert-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(メチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(メチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(エチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-メチレンチタンジクロリド、(tert-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、(tert-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジクロリド、(ベンジルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、(フェニルホスフィド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジベンジルなど。

【0070】次に一般式(4)で表される遷移金属化合物について説明する。

【0071】

【化27】



【0072】式中、 M' は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。 R^{11} ないし R^{14} 、 R^{17} ないし R^{20} および R^{41} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~40の炭化水素基、炭素原子数1~40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子、水素原子などを示し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{41} で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。但し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{41} の全てが水素の場合、あるいは R^{12} または R^{13} がtert-ブチル基で、その他の R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{41} が水素原子の場合は除く。

【0073】炭素原子数1~40の炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどの炭素原子数1~20のアルキル基；フェニル、 α -または β -ナフチル、ビフェニル、アントリル、フェナントリルなどの炭素原子数6~20のアリール基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、フェナントリルメチル、フェナントリルエチル、フェナントリルプロピルなどの炭素原子数7~40のアリールアルキル基；ビニルフェナントリルなどの炭素原子数8~40のアリールアルケニル基；メチルフェナントリル、エチルフェナントリル、プロピルフェナントリルなどの炭素原子数7~40のアルキルアリール基；ビニル、プロベニル、シクロヘキセニルなどの炭素原子数2~10のアルケニル基が挙げられる。

【0074】炭素原子数1~40のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数1~40の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基およびハロゲン原子としては、前記一般式(2)中の R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} と同様の基および原子が挙げられる。

【0075】 X' および X'^2 は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式(2)中の X' および X'^2 と同義である。 Y' は、前記一般式(2)中の Y' と同義である。以下に、前記一般式(4)で表される遷移金属化合物

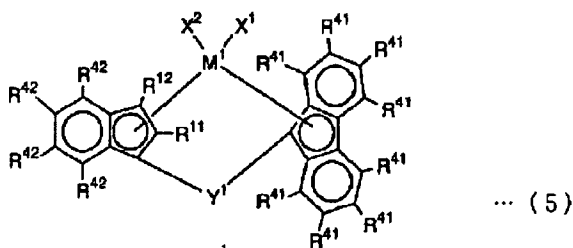
物について具体的な化合物を例示する。

【0076】イソプロピリデン-(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(シクロペンタジエニル)(2,7-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(2-メチル-シクロペンタジエニル)(2,7-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(2-メチル-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(シクロペンタジエニル)(2,7-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(2-メチル-シクロペンタジエニル)(2,7-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(2-メチル-シクロペンタジエニル)(3,6-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(2-メチル-シクロペンタジエニル)(3,6-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0077】また上記のような化合物中のジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることできる。次に一般式(5)で表される遷移金属化合物について説明する。

【0078】

【化28】



【0079】式中、 M^1 は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{41} および R^{42} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~40の炭化水素基、炭素原子数1~40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子、水素原子などを示す。

【0080】炭素原子数1~40の炭化水素基として具体的には、上記一般式(4)中の R^{11} ないし R^{14} 、 R^{17} ないし R^{20} および R^{41} と同様の基が挙げられる。酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基およびハロゲン原子としては、前記一般式(2)中の R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} と同様の基および原子が挙げられる。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{41} 、 R^{42} で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子と

もに環を形成していてもよい。

【0081】 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式(2)中の X^1 および X^2 と同義である。 Y^1 は、前記一般式(2)中の Y^1 と同義である。(但し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{41} および R^{42} のすべてが水素原子である場合は Y^1 はエチレンではない。)以下に、前記一般式(5)で表される遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。

【0082】エチレン[2-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル](9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[2-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル](2,7-ジメチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[2-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル](2,7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジメチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジプロモ-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジプロモ-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(2-メチル- α -アセナフト-1-インデニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(2-メチル- α -アセナフト-1-インデニル)(2,7-ジメチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(2-メチル- α -アセナフト-1-インデニル)(2,7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン[2-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル](9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン[2-n-プロピル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル](9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン[2-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル](2,7-ジメチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン[2-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル](2,7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジメチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2-メチル- α -アセナフト-1-インデニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2-メチル- α -アセナフト-1-インデニル)(2,7-ジメチル-9-フルオレニル)ジルコニ

-1-インデニル] (2,7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコ
ニウムジクロリド、エチレン(3-メチル-4,5-ベンゾ-
1-インデニル)(2,7-ジオブチル-9-フルオレニル) ジルコ
ニウムジクロリド、エチレン(3-メチル-α-アセナフト-
1-インデニル)(9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリ
ド、エチレン(3-メチル-α-アセナフト-1-インデニル)
(2,7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリ
ド、エチレン(3-メチル-α-アセナフト-1-インデニル)
(2,7-ジオブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジク
ロリド、ジメチルシリレン[3-メチル-4(9-フェナントリ
ル)-1-インデニル](9-フルオレニル) ジルコニウムジク
ロリド、ジメチルシリレン[3-メチル-4(9-フェナントリ
ル)-1-インデニル](2,7-ジメチル-9-フルオレニル) ジル
コニウムジクロリド、ジメチルシリレン[3-メチル-4(9-
フェナントリル)-1-インデニル](2,7-ジオブチル-9-フ
ルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレ
ン(3-メチル-4,5-ペンゾ-1-インデニル)(9-フルオレニ
ル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(3-メチ
ル-4,5-ペンゾ-1-インデニル)(2,7-ジメチル-9-フルオ
レニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(3-
メチル-4,5-ペンゾ-1-インデニル)(2,7-ジオブチル-9-
フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリ
レン(3-メチル-α-アセナフト-1-インデニル)(9-フルオ
レニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(3-
メチル-α-アセナフト-1-インデニル)(2,7-ジメチル-9-
フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリ
レン(3-メチル-α-アセナフト-1-インデニル)(2,7-ジ
-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ
フェニルシリレン[3-メチル-4(9-フェナントリル)-1-イ
ンデニル](9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
ジフェニルシリレン[3-メチル-4(9-フェナントリル)-1-
インデニル](2,7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウ
ムジクロリド、ジフェニルシリレン[3-メチル-4(9-フェ
ナントリル)-1-インデニル](2,7-ジオブチル-9-フルオ
レニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン
(3-メチル-4,5-ペンゾ-1-インデニル)(9-フルオレニル)
ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(3-メチ
ル-4,5-ペンゾ-1-インデニル)(2,7-ジメチル-9-フルオ
レニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン
(3-メチル-4,5-ペンゾ-1-インデニル)(2,7-ジオブチル
-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニル
シリレン(3-メチル-α-アセナフト-1-インデニル)(9-フ
ルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリ
レン(3-メチル-α-アセナフト-1-インデニル)(2,7-ジメ
チル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェ
ニルシリレン(3-メチル-α-アセナフト-1-インデニル)
(2,7-ジオブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジク
ロリド、メチルフェニルシリレン[3-メチル-4(9-フェナ
ントリル)-1-インデニル](9-フルオレニル) ジルコニウム

エナントリル)-1-インデニル] (2, 7-ジメチル-9-フルオ
 レニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリ
 レン[3-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル] (2,
 7-ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリ
 ド、メチルフェニルシリレン(3-メチル-4, 5-ベンゾ-1-
 インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリ
 ド、メチルフェニルシリレン(3-メチル-4, 5-ベンゾ-1-
 インデニル) (2, 7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウ
 ムジクロリド、メチルフェニルシリレン(3-メチル-4, 5-
 ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレニ
 ル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン
 (3-メチル- α -アセナフト-1-インデニル) (9-フルオレニ
 ル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン
 (3-メチル- α -アセナフト-1-インデニル) (2, 7-ジメチル
 -9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェ
 ニルシリレン(3-メチル- α -アセナフト-1-インデニル)
 (2, 7-ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロ
 リド、エチレン(2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル)
 (2, 7-ジトリメチルシリル-9-フルオレニル) ジルコニウ
 ムジクロリド、エチレン(2, 6-ジメチル-4, 5-ベンゾ-1-
 インデニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコ
 ニウムジクロリド、エチレン(2, 7-ジメチル-4, 5-ベンゾ
 -1-インデニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレニル) ジル
 コニウムジクロリド、エチレン(2, 7-ジメチル-4, 5-(2-
 メチル-ベンゾ)-1-インデニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブチル-9-フ
 ルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレ
 ン(2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジトリメ
 チルシリル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシリレン(2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル)
 (2, 7-ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムビス
 (メタンスルホナト)、ジメチルシリレン(2-メチル-4, 5-
 ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレニ
 ル) ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナ
 ト)、ジメチルシリレン(2, 6-ジメチル-4, 5-ベンゾ-1-イ
 ンデニル) (2, 7-ジ(トリメチルシリル)-9-フルオレニル)
 ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2, 6-ジメ
 チル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ(トリメチルシ
 リル)-9-フルオレニル) ジルコニウムビス(メタンスルホ
 ナト)、ジメチルシリレン(2, 6-ジメチル-4, 5-ベンゾ-1-
 インデニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコ
 ニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2, 7-ジメチル-4,
 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレ
 ニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2, 7-
 ジメチル-4, 5-(2-メチル-ベンゾ)-1-インデニル) (2, 7-
 ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリ
 ド、ジメチルシリレン(2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデ
 ニル) (2, 7-ジプロモ-9-フルオレニル) ジルコニウムジク

ロリド、ジメチルシリレン(2, 6-ジメチル-4, 5-ベンゾ-1-
 インデニル) (2, 7-ジプロモ-9-フルオレニル) ジルコニ
 ムジクロリド、ジメチルシリレン(2-メチル-4, 5-ベン
 ゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブトキシ-9-フルオレニル)
 ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2, 6-ジメ
 チル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブトキシ-9-
 フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリ
 レン(2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジフェ
 ニル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチ
 ルシリレン(2, 6-ジメチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル)
 (2, 7-ジフェニル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロ
 リド、ジメチルシリレン(2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-イン
 デニル) (2, 7-ジ-*i*-プロピル-9-フルオレニル) ジルコニ
 ムジクロリド、ジメチルシリレン(2, 6-ジメチル-4, 5-
 ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-*i*-プロピル-9-フルオレ
 ニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2, 6-
 ジメチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジメチル-9-
 フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリ
 レン(2, 6-ジメチル-4, 5-(1-メチル-ベンゾ)-1-インデニ
 ル) (2, 7-ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジ
 クロリド、ジメチルシリレン(2, 7-ジメチル-4, 5-(2-メ
 チル-ベンゾ)-1-インデニル) (2, 7-ジ(トリメチルシリ
 ル)-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチ
 ルシリレン(2, 7-ジメチル-4, 5-(2-メチル-ベンゾ)-1-イ
 ンデニル) (2, 7-ジプロモ-9-フルオレニル) ジルコニウム
 ジクロリド、ジメチルシリレン(2, 7-ジメチル-4, 5-(2-
 メチル-ベンゾ)-1-インデニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブトキシ-9-
 フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリ
 レン(2, 7-ジメチル-4, 5-(2-メチル-ベンゾ)-1-インデニ
 ル) (2, 7-ジフェニル-9-フルオレニル) ジルコニウムジク
 ロリド、ジメチルシリレン(2, 7-ジメチル-4, 5-(2-メチ
 ル-ベンゾ)-1-インデニル) (2, 7-ジ-*i*-プロピル-9-フル
 オレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン
 (2, 7-ジメチル-4, 5-(2-メチル-ベンゾ)-1-インデニル)
 (2, 7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリ
 ド、ジメチルシリレン(2, 7-ジメチル-4, 5-(1-メチル-ベ
 ンゾ)-1-インデニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレニ
 ル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2, 7-ジ
 メチル-4, 5-(1-メチル-ベンゾ)-1-インデニル) (2, 7-ジ
 (トリメチルシリル)-9-フルオレニル) ジルコニウムジク
 ロリド、ジメチルシリレン(2, 7-ジメチル-4, 5-(1-メチ
 ル-ベンゾ)-1-インデニル) (2, 7-ジプロモ-9-フルオレニ
 ル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2, 7-ジ
 メチル-4, 5-(1-メチル-ベンゾ)-1-インデニル) (2, 7-ジ-
tert-ブトキシ-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシリレン(2, 7-ジメチル-4, 5-(1-メチル-ベン
 ゾ)-1-インデニル) (2, 7-ジフェニル-9-フルオレニル) ジ
 ルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2, 7-ジメチ
 ル-4, 5-(1-メチル-ベンゾ)-1-インデニル) (2, 7-ジ-*i*-ブ
 ロピル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメ

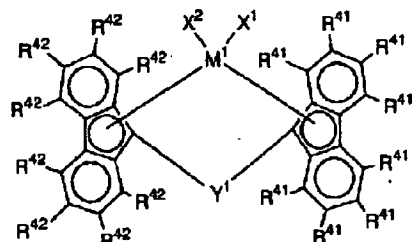
[illegible][illegible]

ロリド、ジメチルシリレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムη⁴-1-フェニル-1,3-ペンタジエン、ジメチルシリレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジ(トリメチルシリル)-9-フルオレニル)ジルコニウムη⁴-1,4-ジフェニルブタジエン、ジメチルシリレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジブromo-9-フルオレニル)ジルコニウムη⁴-2,4-ヘキサジエン、ジメチルシリレン(2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムη⁴-1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、ジメチルシリレン(2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジ(トリメチルシリル)-9-フルオレニル)ジルコニウムη⁴-3-メチル-1,3-ペンタジエン、ジメチルシリレン(2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジブromo-9-フルオレニル)ジルコニウムη⁴-2,4-ヘキサジエン、ジフェニルシリレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジトリメチルシリル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(2,7-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(2,7-ジメチル-4,5-(2-メチル-ベンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジ(トリメチル)シリル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン(2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン(2,7-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン(2,7-ジメチル-4,5-(2-メチル-ベンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(2-メチル-7-トリメチルシリル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2-メチル-7-トリメチルシリル-4,5-(1-メチル-ベンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0083】また、上記したようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに置き換えた化合物を用いることもできる。次に一般式(6)で表される遷移金属化合物について説明する。

【0084】

【化29】



【0085】式中、M¹は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R⁴¹およびR⁴²は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~40の炭化水素基、炭素原子数1~40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子、水素原子などを示す。

【0086】炭素原子数1~40の炭化水素基として具体的には、上記一般式(4)中のR¹¹ないしR¹⁴、R¹⁷ないしR²⁰およびR⁴¹と同様の基が挙げられる。酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基およびハロゲン原子としては、前記一般式(2)中のR²⁵、R²⁶、R²⁷およびR²⁸と同様の基および原子が挙げられる。R⁴¹、R⁴²で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成しているもよい。

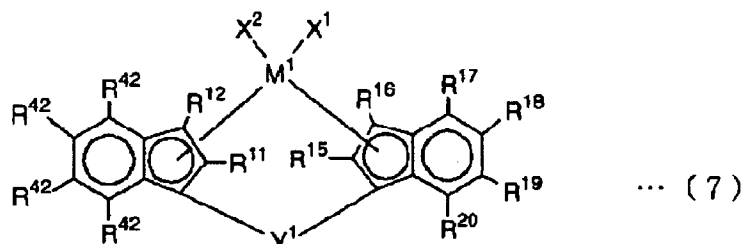
【0087】X¹およびX²は、互いに同一でも異なってもよく、前記X¹およびX²と同義である。Y¹は、前記一般式(2)中のY¹と同義である。以下に、前記一般式(6)で表される遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。

【0088】エチレン-ビス(フルオレニル)ジメチルジルコニウム、エチレン-ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン-ビス(フルオレニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルフォネート)、エチレン-ビス(フルオレニル)ジルコニウムビス(メタンスルフォネート)、ジメチルシリレン-ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(フルオレニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルフォネート)、ジフェニルシリレン-ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン-ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン-ビス(2,7-*tert*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(2,7-*tert*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン-ビス(3,6-*tert*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(3,6-*tert*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、N,N-ジフェニルアミノポリリデン-ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0089】次に一般式(7)で表される遷移金属化合物について説明する。

【0090】

【化30】



【0091】式中、 M' は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{15} ないし R^{20} および R^{42} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～40の炭化水素基、炭素原子数1～40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子などを示す。

【0092】炭素原子数1～40の炭化水素基として具体的には、上記一般式(4)中の R^{11} ないし R^{14} 、 R^{17} ないし R^{20} および R^{41} と同様の基が挙げられる。酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基およびハロゲン原子としては、前記一般式(2)中の R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} と同様の基および原子が挙げられる。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{42} で、示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。

【0093】 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式(2)中の X^1 および X^2 と同義である。 Y^1 は、前記一般式(2)中の Y^1 と同義である。このような遷移金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0094】(B-1)有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)は、従来公知のアルミノキサン(アルモキサンともいう。)であってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0095】従来公知のアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができ、通常炭化水素の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水あるいは結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接、水や氷や水蒸気

を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0096】なおこのアルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサン溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。アルミノキサンの調製の際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0097】これらの中では、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが特に好ましい。またアルミノキサンの調製の際に用いられる有機アルミニウム化合物として、式 $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)で示されるイソブチルアルミニウムを用いることもできる。

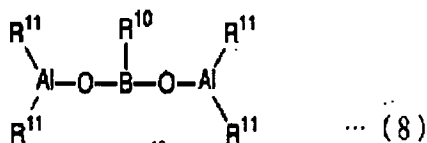
【0098】上記の有機アルミニウム化合物は、2種以上組合せて用いることもできる。アルミノキサンの調製の際に用いられる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカ

ン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分、および上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物（塩素化物、臭素化物など）などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち、特に芳香族炭化水素が好ましい。

【0099】有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式（8）で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることもできる。

【0100】

【化31】



【0101】式中、 R^{10} は炭素原子数1～10の炭化水素基を示す。 R^{11} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10の炭化水素基を示す。

(B-2) 前記遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられる前記遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物(B-2)（以下「イオン化イオン性化合物」ということがある）としては、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびボラン化合物、カルボラン化合物が挙げられる。

【0102】ルイス酸としてはマグネシウム含有ルイス酸、アルミニウム含有ルイス酸、ホウ素含有ルイス酸などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。ホウ素原子を含有するルイス酸として具体的には、下記一般式（9）で表される化合物が例示できる。

【0103】 $BR'R''R''' \dots (9)$

（式中、 R' 、 R'' および R''' は、互いに同一でも異なってもよく、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基、またはフッ素原子を示す。）

上記一般式（9）で表される化合物として具体的には、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス（4-フルオロフェニル）ボロン、トリス（3,5-ジフルオロフェニル）ボロン、トリス（4-フルオロメチルフェニル）ボロン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、トリス（p-トリル）ボロン、トリス（o-トリル）ボロン、トリス（3,5-

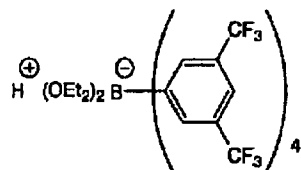
-ジメチルフェニル）ボロン、トリス[3,5-ジ（トリフルオロメチルフェニル）]ボロンなどが挙げられる。これらのうちではトリス（ペンタフルオロフェニル）ボロンが特に好ましい。

【0104】イオン性化合物は、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩である。アニオンは前記遷移金属化合物と反応することにより遷移金属化合物をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きがある。そのようなアニオンとしては、有機ホウ素化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオンなどがあり、比較的嵩高で遷移金属カチオン種を安定化させるものが好ましい。カチオンとしては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリピウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。さらに詳しくはトリフェニルカルベニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどである。

【0105】これらのうち、アニオンとしてホウ素化合物を含有するイオン性化合物が好ましく、具体的には、例えばトリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（o, p-ジメチルフェニル）ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ（m, m-ジメチルフェニル）ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（4-フルオロフェニル）ホウ素などのトリアルキル置換アンモニウム塩；N,N-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素などのN,N-ジアルキルアニリニウム塩；ジ（n-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などのジアルキルアンモニウム塩；トリフェニルホスフォニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（メチルフェニル）ホスフォニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（ジメチルフェニル）ホスフォニウムテトラ（フェニル）ホウ素などのトリアリールホスフォニウム塩などが挙げられる。

【0106】さらにホウ素原子を含有するイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フ

エロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式(10)また



…(10)

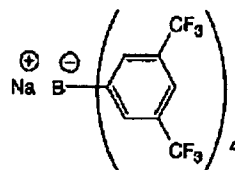
【0108】またホウ素原子を含有するイオン性化合物として、以下のような化合物も例示できる。(なお、以下に列挙するイオン性化合物において対向イオンはトリ(n-ブチル)アンモニウムであるがこれに限定されない。)アニオンの塩、例えばビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ノナボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ウンデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ドデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカクロロデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ドデカクロロデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム-1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムブプロモ-1-カルバドデカボレートなど。

【0109】ボラン化合物、カルボラン錯化合物、カルボランアニオンの塩としては、例えばデカボラン(14)、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド8-アシル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジブプロモ-7-カルバウンデカボレートなどが挙げられる。

は(11)で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

【0107】

【化32】



…(11)

【0110】カルボラン化合物、カルボランの塩としては、例えば4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボランなどが挙げられる。

【0111】さらにホウ素原子を含有するイオン性化合物として、以下のような金属カルボランの塩、金属ボランアニオンなども例示できる。(なお、以下に列挙するイオン性化合物において対向イオンはトリ(n-ブチル)アンモニウムであるがこれに限定されない。)

例えばトリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルテート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)フェレート(鉄酸塩)(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケレート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)キュープレート(銅酸塩)(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)アウレート(金属塩)(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)フェレート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)クロメート(クロム酸塩)(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドジカルバドデカボレート)コバルテート(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケレート(III)、トリス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)クロメート(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガネート(IV)、ビス[トリ

(*n*-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)コバルテート (III)、ビス[トリ(*n*-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケレート (IV) など。

【0112】さらにまた、ホウ素原子を含有するイオン性化合物として、以下のような化合物が挙げられる。トリフェニルカルベニウムテトラキス[(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-トリイソプロピルシリル)フェニル]ボレート、*N,N*-ジメチルアニリニウムテトラキス[(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-トリイソプロピルシリル)フェニル]ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス[(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-ジメチル-*tert*-ブチルシリル)フェニル]ボレート、*N,N*-ジメチルアニリニウムテトラキス[(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-ジメチル-*tert*-ブチルシリル)フェニル]ボレート、トリフェニルカルベニウムビス(オクタフルオロビフェニレン)ボレート、*N,N*-ジメチルアニリニウムビス(オクタフルオロビフェニレン)ボレート、トリフェニルカルベニウムビス(オクタフルオロ-1,1'-スピロ)ビポロノール、*N,N*-ジメチルアニリニウムビス(オクタフルオロ-1,1'-スピロ)ビポロノールなど。

【0113】ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素および錫から選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコニオブ酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リンタングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンタングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩、例えば周期表第1族または2族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等との有機塩が使用できる。

【0114】上記のようなイオン化イオン性化合物は、2種以上混合して用いることができる。

(B-3)有機アルミニウム化合物

本発明で用いられる有機アルミニウム化合物(B-3)は、例えば下記一般式(12)で示すことができる。



(式中、 R^a は炭素原子数1~12の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子または水素原子を示し、 n は1~3である。)

上記式(12)において、 R^a は炭素原子数1~12の

炭化水素基、例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0116】このような有機アルミニウム化合物の具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド。

【0117】また有機アルミニウム化合物(C)として、下記一般式(13)で表される化合物を用いることもできる。



(式中、 R^a は上記と同様であり、 Y は $-\text{OR}^b$ 基、 $-\text{OSiR}^c_3$ 基、 $-\text{OAlR}^d_2$ 基、 $-\text{NR}^e_2$ 基、 $-\text{SiR}^f_3$ 基または $-\text{N(R}^g)_2$ 基を示し、 n は1~2であり、 R^b 、 R^c 、 R^d および R^h はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などを示し、 R^e は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などを示し、 R^f および R^g はメチル基、エチル基などを示す。)このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

(i) $R^a_n \text{ Al } (\text{OR}^b)_{3-n}$ で表される化合物、例えばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど。

(ii) $R^a_n \text{ Al } (\text{OSiR}^c_3)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)$ 、 $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)$ 、 $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}(\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)$ など。

(iii) $R^a_n \text{ Al } (\text{OAlR}^d_2)_{3-n}$ で表される化合物、

例えば $(C_2H_5)_2Al(OAl(C_2H_5)_2)$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al(OAl(iso-C_4H_9)_2)$ など。

(iv) $R_n^aAl(NR_2^b)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $(CH_3)_2Al(N(C_2H_5)_2)$ 、 $(C_2H_5)_2Al(NH(CH_3)_3)$ 、 $(CH_3)_2Al(NH(C_2H_5))$ 、 $(C_2H_5)_2Al[N(Si(CH_3)_3)_2]$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al[N(Si(CH_3)_3)_2]$ など。

(v) $R_n^aAl(SiR_3^f)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $(iso-C_4H_9)_2Al(Si(CH_3)_3)$ など。

【0118】本発明では、これらのうちでも R_3^aAl 、 $R_n^aAl(OR^b)_{3-n}$ 、 $R_n^aAl(OAlR^d_2)_{3-n}$ で表される有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げる事ができ、 R_a がイソアルキル基であり、 $n=2$ である化合物が特に好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上組合わせて用いることもできる。

固体状触媒および予備重合触媒

本発明で用いられるオレフィン重合触媒は、上記遷移金属化合物(A)と、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)、イオン化イオン性化合物(B-2)および有機アルミニウム化合物(B-3)から選ばれる少なくとも1種の化合物から形成され、例えば遷移金属化合物(A)がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物である場合には、該化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)および/またはイオン化イオン性化合物(B-2)と、必要に応じて有機アルミニウム化合物(B-3)とから形成される。

【0119】本発明で用いられるオレフィン重合触媒には、遷移金属化合物(A)、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)、イオン化イオン性化合物(B-2)および有機アルミニウム化合物(B-3)のうち少なくとも1つの成分が粒子状担体に担持されてなる固体状触媒、および粒子状担体、遷移金属化合物(A)、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)（またはイオン化イオン性化合物(B-2)）および予備重合により生成するオレフィン重合体と、必要に応じて有機アルミニウム化合物(B-3)とからなる予備重合触媒が含まれる。

【0120】固体状触媒および予備重合触媒に用いられる粒子状担体は、無機または有機の化合物であって、粒径が $10\sim300\mu m$ 、好ましくは $20\sim200\mu m$ の顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機担体としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。多孔質酸化物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む混合物、例えば SiO_2-MgO 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2-MgO などを例示することができる。これらの中で SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

【0121】なお、上記無機酸化物には少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 Na_2SO_4 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ 、 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。このような粒子状担体はその種類および製法により性状は異なるが、比表面積が $50\sim1000m^2/g$ 、好ましくは $100\sim700m^2/g$ であり、細孔容積が $0.3\sim2.5cm^3/g$ であることが望ましい。該粒子状担体は、必要に応じて $100\sim1000^\circ C$ 、好ましくは $150\sim700^\circ C$ の温度で焼成して用いられる。

【0122】さらに粒子状担体としては、粒径が $10\sim300\mu m$ である有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体が挙げられる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数 $2\sim14$ の α -オレフィンを主成分として生成される(共)重合体あるいはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

【0123】無機塩化物としては、 $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ 、 $MnCl_2$ 、 $MnBr_2$ 等が用いられる。無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、イオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

【0124】また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 $CdCl_2$ 型、 CdI_2 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシゲル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクテイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha-Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Zr(KPO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $\alpha-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Ti(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\gamma-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(NH_4PO_4)_2 \cdot H_2O$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

【0125】このような粘土、粘土鉱物またはイオン交

換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径20Å以上の細孔容積が0.1cc/g以上のものが好ましく、0.3~5cc/gのものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径20~3×10⁴Åの範囲について測定される。

【0126】半径20Å以上の細孔容積が0.1cc/gより小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、いずれも使用できる。

【0127】化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl、Fe、Mgなどの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

【0128】イオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、TiCl₄、ZrCl₄などの陽イオン性無機化合物、Ti(OR)₄、Zr(OR)₄、PO(OR)₃、B(OR)₃などの金属アルコキシド(Rは炭化水素基など)、[Al₁₃O₄(OH)₂₄]⁷⁺、[Zr₄(OH)₁₄]²⁺、[Fe₃O(OCOC₂H₅)₆]⁺などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。

【0129】また、これらの化合物をインターカレーションする際に、Si(OR)₄、Al(OR)₃、Ge(OR)₄などの金属アルコキシド(Rは炭化水素基など)などを加水分解して得た重合物、SiO₂などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

【0130】粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合

わせて用いてもよい。これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、パーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

【0131】本発明で用いられるオレフィン重合触媒は、下記のような有機ケイ素化合物(C)および/またはジアルキル亜鉛化合物(D)を含んでいてもよい。

(C) 有機ケイ素化合物

本発明で用いられる有機ケイ素化合物(C)は、下記一般式(14)で表される。

【0132】 $R^1 R^2 R^3 SiH \cdots (14)$

式中、R¹、R²およびR³は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチルなどの炭素原子数1~4のアルキル基；フェニル、トリルなどの炭素原子数6~12のアリール基；エチルフェニル、エチルトリルなどの炭素原子数7~20のアルキルアリール基；フェニルエチル、ベンジルなどの炭素原子数7~20のアリールアルキル基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどの炭素原子数1~4のアルコキシ基；3,3,3-トリフルオロプロピルなどの炭素原子数3~6のフッ化アルキル基；ジメチルアミノなどの炭素原子数1~4のアルキル基を含むジアルキルアミノ基；R⁶₃SiO(SiR⁶₂O)_n-で示される1~10個のシロキサン単位を含むジオルガノポリシロキサン鎖(但し、R⁶はメチル、フェニル、3,3,3-トリフルオロプロピル、メトキシまたはエトキシを示し、nは0~9の整数を示す。)を示す。

【0133】これらのなかでは、水素原子、メチル、エチル、イソプロピル、イソブチル、3,3,3-トリフルオロプロピル、ジメチルアミノまたはR⁶₃SiO(SiR⁶₂O)_n-で示される基が好ましい。前記一般式(11)で表される有機ケイ素化合物として好ましくは、フェニルシラン、ジフェニルシラン、フェニルメチルシラン、ペンタメチルジシロキサン、メチルシラン、ジメチルシランなどが挙げられる。

【0134】これらの有機ケイ素化合物は、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

(D) ジアルキル亜鉛化合物

本発明で用いられるジアルキル亜鉛化合物(D)は、下記一般式(15)で表される。

【0135】 $ZnR^4 R^5 \cdots (15)$

式中、R⁴およびR⁵は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~20のアルキル基を示し、具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、アイコシルなどが挙げられる。

【0136】これらのなかでは、炭素原子数1~12、好ましくは1~6のアルキル基が好ましい。前記一般式

(15) で表されるジアルキル亜鉛化合物として好ましくは、ジエチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ジ*n*-デシル亜鉛などが挙げられ、特にジエチル亜鉛が好ましい。

【0137】これらのジアルキル亜鉛化合物(D)は、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。上記有機ケイ素化合物(C)、ジアルキル亜鉛化合物(D)は、連鎖移動剤として水素と併用することができる。また、有機ケイ素化合物(C)を連鎖移動剤として用いると末端にシリル基を有するオレフィン重合体が得られる。

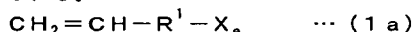
【0138】オレフィン

本発明で用いられる炭素原子数2~20の α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンなどの鎖状または分岐状の α -オレフィンが挙げられる。

【0139】さらに、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、スチレン、ビニルシクロヘキサンなどの脂肪環または芳香環を有するオレフィンも挙げられる。またオレフィンとともに、ブタジエン、イソプレン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどの鎖状または環状ジエン、6,10-ジメチル-1,5,9-ウンデカトリエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエンなどの鎖状または環状トリエン、6,10,14-トリメチル-1,5,9,13-ペンタデカテトラエン、5,9,13-トリメチル-1,4,8,12-テトラデカテトラエンなどの鎖状または環状テトラエンなど種々のポリエン類を共重合させることもできる。

【0140】極性基含有モノマー

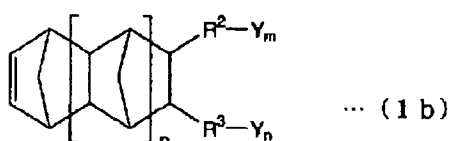
本発明で用いられる極性基含有モノマーとしては、下記一般式(1a)または(1b)で表される化合物が挙げられる。



(式中、 R^1 は炭素原子数1以上、好ましくは2以上の炭化水素基を示し、XはOおよび/またはNを含む極性基を示し、 e は1~3の正の整数を示す。

【0141】

【化33】

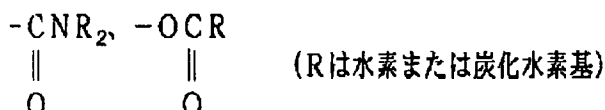


【0142】(式中、 R^2 は直接結合または炭素原子数1以上の脂肪族炭化水素基を示し、 R^3 は水素原子、直接結合または炭素原子数1以上の脂肪族炭化水素基を示

し、YはOおよび/またはNを含む極性基を示し、 m および n は0~2の整数であり $m+n$ は0ではなく、 p は0または1である。)。上記一般式(1a)において、 e は好ましくは1であり、 R^1 は好ましくは炭素数が1~20、より好ましくは3~20の炭化水素基であり、Xは好ましくは-OR、-COOR、-CRO、-NR₂、エポキシ基、

【0143】

【化34】



【0144】 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ である。上記式(1a)においてXが-ORである極性基含有モノマーとして具体的には、3-メトキシ-1-プロペン、5-メトキシ-1-ペンテン、6-メトキシ-1-ヘキセン、7-メトキシ-1-ヘプテン、8-メトキシ-1-オクテン、9-メトキシ-1-ノネン、10-メトキシ-1-デセン、11-メトキシ-1-ウンデセン、5-エトキシ-1-ペンテン、6-エトキシ-1-ヘキセン、7-エトキシ-1-ヘプテン、3-エトキシ-1-オクテン、9-エトキシ-1-ノネン、10-エトキシ-1-デセン、11-エトキシ-1-ウンデセン、5-プロボキシ-1-ペンテン、6-プロボキシ-1-ヘキセン、7-プロボキシ-1-ヘプテン、8-プロボキシ-1-オクテン、9-プロボキシ-1-ノネン、10-プロボキシ-1-デセン、11-プロボキシ-1-ウンデセン、5-ブトキシ-1-ペンテン、6-ブトキシ-1-ヘキセン、7-ブトキシ-1-ヘプテン、8-ブトキシ-1-オクテン、9-ブトキシ-1-ノネン、10-ブトキシ-1-デセン、11-ブトキシ-1-ウンデセンなどの ω -アルコキシ- α -オレフィン；7-メトキシ-7-メチル-1-ヘプテン、8-メトキシ-8-メチル-1-オクテン、9-メトキシ-8-メチル-1-ノネン、10-メトキシ-9-メチル-1-デセン、11-メトキシ-7-エチル-1-ウンデセン、7-エトキシ-6-メチル-1-ヘプテン、8-エトキシ-6-エチル-1-オクテン、9-エトキシ-7-エチル-1-ノネン、10-エトキシ-エチル-1-デセン、11-エトキシ-8-プロピル-1-ウンデセン、6-プロボキシ-6-メチル-1-ヘキセン、7-プロボキシ-7-メチル-1-ヘプテン、8-プロボキシ-8,8-ジメチル-1-オクテン、9-プロボキシ-9-メチル-1-ノネン、10-プロボキシ-9,9-ジメチル-1-デセン、11-プロボキシ-10-メチル-1-ウンデセン、5-ブトキシ-5-エチル-1-ヘプテン、6-ブトキシ-6,6-ジメチル-1-ヘキセン、7-ブトキシ-6-メチル-1-ヘプテン、8-ブトキシ-6-エチル-1-オクテン、9-ブトキシ-9-メチル-1-ノネン、10-ブトキシ-8,8-ジメチル-1-デセン、11-ブトキシ-8,9-ジエチル-1-ウンデセンなどの炭化水素部分が分岐状のエーテル類；9,10-ジメトキシ-1-ドデセン、10,11-ジメトキシ-1-ウンデセンなどのジアルコキシ- α -オレフィン類；9,10,11-トリメトキシ-1-ウンデセンなどのトリアルコキシ- α -オレフィンなどを例示することができる。

【0145】上記一般式(1a)においてXが-COO Rである極性基含有モノマーとして具体的には、アクリル酸メチル、5-ヘキセン酸メチル、6-ヘプテン酸メチル、7-オクテン酸メチル、8-ノネン酸メチル、9-デセン酸メチル、10-ウンデセン酸メチル、11-ドデセン酸メチル、5-ヘキセン酸エチル、6-ヘプテン酸エチル、7-オクテン酸エチル、8-ノネン酸エチル、9-デセン酸エチル、10-ウンデセン酸エチル、11-ドデセン酸エチル、5-ヘキセン酸イソプロピル、6-ヘプテン酸イソプロピル、7-オクテン酸イソプロピル、8-ノネン酸イソプロピル、9-デセン酸イソプロピル、10-ウンデセン酸イソプロピル、11-ドデセン酸イソプロピル、5-ヘキセン酸ブチル、6-ヘプテン酸ブチル、7-オクテン酸ブチル、8-ノネン酸ブチル、9-デセン酸ブチル、10-ウンデセン酸ブチル、11-ドデセン酸ブチル、5-ヘキセン酸、6-ヘプテン酸、7-オクテン酸、8-ノネン酸、9-デセン酸、10-ウンデセン酸、11-ドデセン酸などの ω -アルケニルカルボン酸エステル類；2-メチル-5-ヘキセン酸メチル、2-メチル-6-ヘプテン酸メチル、2-メチル-7-オクテン酸エチル、2-メチル-8-ノネン酸メチル、2-メチル-9-デセン酸ブチル、2-メチル-10-ウンデセン酸エチル、2-エチル-5-ヘキセン酸ブチル、2-エチル-6-ヘプテン酸エチル、2-エチル-7-オクテン酸イソプロピル、2-エチル-8-ノネン酸エチル、2-エチル-9-デセン酸メチル、2-エチル-10-ウンデセン酸エチル、2-プロピル-5-ヘキセン酸メチル、2-プロピル-6-ヘプテン酸メチル、2-プロピル-7-オクテン酸エチル、2-プロピル-9-デセン酸メチル、2-プロピル-10-ウンデセン酸エチル、2-ブチル-7-オクテン酸メチル、2-ブチル-8-ノネン酸メチル、2-ブチル-9-デセン酸メチル、2-ブチル-10-ウンデセン酸メチルなどの炭化水素部分が直鎖状のアルケニルカルボン酸エステル類；2-イソプロピル-5-ヘキセン酸ブチル、2-イソプロピル-6-ヘプテン酸エチル、2-イソプロピル-7-オクテン酸メチル、2-イソプロピル-8-ノネン酸メチル、2-イソプロピル-9-デセン酸ブチル、2-イソプロピル-10-ウンデセン酸メチル、2-イソブチル-5-ヘキセン酸メチル、2-イソブチル-6-ヘプテン酸メチル、2-イソプロピル-3-メチル-7-オクテン酸エチル、3-イソブチル-3-メチル-9-デセン酸プロピルなどの炭化水素部分が分枝状であるアルケニルカルボン酸類を例示することができる。

【0146】上記一般式(1a)においてXが-CROである極性基含有モノマーとして具体的には、5-ヘキセン-2-オン、6-ヘプテン-2-オン、7-オクテン-2-オン、8-ノネン-2-オン、9-デセン-2-オン、10-ウンデセン-2-オン、11-ドデセン-2-オン、6-ヘプテン-3-オン、7-オクテン-3-オン、8-ノネン-3-オン、9-デセン-3-オン、10-ウンデセン-3-オン、11-ドデセン-3-オン、7-オクテン-4-オン、8-ノネン-4-オン、9-デセン-4-オン、10-ウンデセン-4-オン、11-ドデセン-4-オン、9-デセン-5-オン、10-ウンデセン-5-オン、11-ドデセン-5-オンなどの

炭化水素部分が直鎖状のアルケニルケトン類；3-メチル-6-ヘプテン-2-オン、3-メチル-7-オクテン-2-オン、3-メチル-8-ノネン-2-オン、3-メチル-9-デセン-2-オン、3-エチル-10-ウンデセン-2-オン、3-メチル-11-ドデセン-2-オン、2-メチル-7-オクテン-3-オン、2-メチル-8-ノネン-3-オン、2-メチル-9-デセン-3-オン、2-メチル-10-ウンデセン-3-オン、3-メチル-7-オクテン-4-オン、3-エチル-8-ノネン-4-オン、3-エチル-9-デセン-4-オン、3-エチル-10-ウンデセン-4-オン、3-エチル-11-ドデセン-4-オン、3-エチル-9-デセン-5-オン、3-エチル-10-ウンデセン-5-オン、3-エチル-11-ドデセン-5-オンなどの炭化水素部分が分枝状のアルケニルケトン類；8-ノネン-2,4-オン、9-デセン-2,4-オン、10-ウンデセン-2,4-オン、11-ドデセン-2,4,6-オンなどのアルケニルトリケトン類などを例示することができる。

【0147】上記一般式(1a)においてXが-NR'R''(R', R''は互いに同一でも異なってもよく、水素原子またはアルキル基である。)である極性基含有モノマーとして具体的には、アリルアミン、5-ヘキセンアミン、6-ヘプテンアミン、7-オクテンアミン、8-ノネンアミン、9-デセンアミン、10-ウンデセンアミン、11-ドデセンアミンなどの ω -アルケニルアミン類；2-メチル-5-ヘキセンアミン、2-メチル-6-ヘプテンアミン、2-メチル-7-オクテンアミン、2-メチル-8-ノネンアミン、2-メチル-9-デセンアミン、2-メチル-10-ウンデセンアミン、2-メチル-11-ドデセンアミン、2-エチル-5-ヘキセンアミン、2-エチル-6-ヘプテンアミン、2-エチル-7-オクテンアミン、2-エチル-8-ノネンアミン、2-エチル-9-デセンアミン、2-エチル-10-ウンデセンアミン、2-プロピル-5-ヘキセンアミン、2-プロピル-6-ヘプテンアミン、2-プロピル-7-オクテンアミン、2-プロピル-8-ノネンアミン、2-プロピル-9-デセンアミン、2-プロピル-10-ウンデセンアミン、2-ブチル-5-ヘキセンアミン、2-ブチル-6-ヘプテンアミン、2-ブチル-7-オクテンアミン、2-ブチル-8-ノネンアミン、2-ブチル-9-デセンアミン、2-ブチル-10-ウンデセンアミンなどの炭化水素部分が直鎖状のアルケニルアミン類；2-イソプロピル-5-ヘキセンアミン、2-イソプロピル-6-ヘプテンアミン、2-イソプロピル-7-オクテンアミン、2-イソプロピル-8-ノネンアミン、2-イソプロピル-9-デセンアミン、2-イソブチル-5-ヘキセンアミン、2-イソブチル-6-ヘプテンアミン、2-イソブチル-7-オクテンアミン、2-イソブチル-8-ノネンアミン、3-イソブチル-3-メチル-9-デセンアミン、2,2-ジメチル-10-ウンデセンアミン、2,3,3-トリメチル-11-ドデセンアミンなどの炭化水素部分が分枝状であるアルケニルアミン類を例示することができる。

【0148】また、N-メチル-アリルアミン、N-メチル-5-ヘキセンアミン、N-メチル-6-ヘプテンアミン、N-メチル-7-オクテンアミン、N-メチル-8-ノネンアミン、N-メチル-9-デセンアミン、N-メチル-10-ウンデセンアミン、N-メチル-11-ドデセンアミン、N-エチル-5-ヘキセンアミン、N-エチル-6-ヘプテンアミン、N-エチル-7-オクテンアミン、N-エチル-8-ノネンアミン、N-エチル-9-デセンアミン、N-エチル-10-ウンデセンアミン、N-エチル-11-ドデセンアミンなどのN-アルキル- ω -アルケニルアミン類；N-メチル-6-ヘプテン-2-アミン、N-エチル-7-オクテン-2-アミン、N-メチル-8-ノネン-2-アミン、N-エチル-9-デセン-2-アミン、N-メチル-10-ウンデセン-2-アミン、N-エチル-8-ノネン-3-アミン、N-メチル-9-デセン-3-アミン、N-エチル-10-ウンデセン-3-アミン、N-エチル-8-ノネン-4-アミン、N-メチル-9-デセン-4-アミン、N-エチル-10-ウンデセン-4-アミンなどの炭化水素部分が直鎖状のN-アルキルアルケニルアミン類；N-メチル-2-メチル-5-ヘキセンアミン、N-エチル-2-メチル-6-ヘプテンアミン、N-メチル-2-メチル-7-オクテンアミン、N-エチル-2-メチル-8-ノネンアミン、N-エチル-2-メチル-9-デセンアミン、N-メチル-2-メチル-10-ウンデセンアミン、N-メチル-2-エチル-7-オクテンアミン、N-エチル-2-エチル-9-デセンアミン、N-メチル-2-エチル-10-ウンデセンアミンなどの炭化水素部分が分枝状であるN-アルキルアルケニルアミン類；N,N-ジメチル-5-ヘキセンアミン、N,N-ジメチル-6-ヘプテンアミン、N,N-ジメチル-7-オクテンアミン、N,N-ジメチル-8-ノネンアミン、N,N-ジメチル-9-デセンアミン、N,N-ジメチル-10-ウンデセンアミン、N,N-ジメチル-11-ドデセンアミン、N,N-ジエチル-5-ヘキセンアミン、N,N-ジエチル-6-ヘプテンアミン、N,N-ジエチル-7-オクテンアミン、N,N-ジエチル-8-ノネンアミン、N,N-ジエチル-9-デセンアミン、N,N-ジエチル-10-ウンデセンアミン、N,N-ジエチル-11-ドデセンアミンなどのN,N-ジアルキル- ω -アルケニルアミン類、N,N-ジメチル-6-ヘプテン-2-アミン、N,N-ジエチル-7-オクテン-2-アミン、N,N-ジメチル-8-ノネン-2-アミン、N,N-ジエチル-9-デセン-2-アミン、N,N-ジメチル-10-ウンデセン-2-アミン、N,N-ジエチル-8-ノネン-3-アミン、N,N-ジメチル-9-デセン-3-アミン、N,N-ジエチル-10-ウンデセン-3-アミン、N,N-ジエチル-8-ノネン-4-アミン、N,N-ジメチル-9-デセン-4-アミン、N,N-ジエチル-10-ウンデセン-4-アミンなどの炭化水素部分が直鎖状のN,N-ジアルキルアルケニルアミン類；N,N-ジメチル-2-メチル-5-ヘキセンアミン、N,N-ジエチル-2-メチル-6-ヘプテンアミン、N,N-ジメチル-2-メチル-7-オクテンアミン、N,N-ジエチル-2-メチル-8-ノネンアミン、N,N-ジメチル-2-メチル-9-デセンアミン、N,N-ジメチル-2-メチル-10-ウンデセンアミン、N,N-ジメチル-2-エチル-7-オクテンアミン、N,N-ジエチル-2-エチル-9-デセンアミン、N,N-ジメチル-2-エチル-10-

ウンデセンアミンなどの炭化水素部分が分枝状であるN,N-ジアルキルアルケニルアミン類などを例示することができる。

【0149】上記一般式(1a)においてXが-C(=O)NR₂ (Rは水素または炭化水素基)である極性基含有モノマーとして具体的には、アクリル酸アミド、5-ヘキセンアミド、6-ヘプテンアミド、7-オクテンアミド、8-ノネンアミド、9-デセンアミド、10-ウンデセンアミド、11-ドデセンアミドなどの ω -アルケニルアミド類；6-ヘプテン-2-アミド、7-オクテン-2-アミド、8-ノネン-2-アミド、9-デセン-2-アミド、10-ウンデセン-2-アミド、8-ノネン-3-アミド、9-デセン-3-アミド、10-ウンデセン-3-アミド、11-ドデセン-3-アミド、8-ノネン-4-アミド、9-デセン-4-アミド、10-ウンデセン-4-アミド、11-ドデセン-4-アミド、9-デセン-5-アミド、10-ウンデセン-5-アミドなどの炭化水素部分が直鎖状のアルケニルアミド類；N-メチル-5-ヘキセンアミド、N-メチル-6-ヘプテンアミド、N-メチル-7-オクテンアミド、N-メチル-8-ノネンアミド、N-メチル-9-デセンアミド、N-メチル-10-ウンデセンアミド、N-メチル-11-ドデセンアミド、N-エチル-5-ヘキセンアミド、N-エチル-6-ヘプテンアミド、N-エチル-7-オクテンアミド、N-エチル-8-ノネンアミド、N-エチル-9-デセンアミド、N-エチル-10-ウンデセンアミド、N-エチル-11-ドデセンアミドなどのN-アルキル- ω -アルケニルアミド類；N,N-ジメチル-5-ヘキセンアミド、N,N-ジメチル-6-ヘプテンアミド、N,N-ジメチル-7-オクテンアミド、N,N-ジメチル-8-ノネンアミド、N,N-ジメチル-9-デセンアミド、N,N-ジメチル-10-ウンデセンアミド、N,N-ジメチル-11-ドデセンアミド、N,N-ジエチル-5-ヘキセンアミド、N,N-ジエチル-6-ヘプテンアミド、N,N-ジエチル-7-オクテンアミド、N,N-ジエチル-8-ノネンアミド、N,N-ジエチル-9-デセンアミド、N,N-ジエチル-10-ウンデセンアミド、N,N-ジエチル-11-ドデセンアミドなどのN,N-ジアルキル- ω -アルケニルアミド類；2-メチル-5-ヘキセンアミド、2-メチル-6-ヘプテンアミド、2-メチル-7-オクテンアミド、2-メチル-8-ノネンアミド、2-メチル-9-デセンアミド、2-メチル-10-ウンデセンアミド、2-エチル-5-ヘキセンアミド、2-エチル-6-ヘプテンアミド、2-エチル-7-オクテンアミド、2-エチル-8-ノネンアミド、2-エチル-9-デセンアミド、2-エチル-10-ウンデセンアミド、2-エチル-11-ドデセンアミド、2-プロピル-5-ヘキセンアミド、2-プロピル-6-ヘプテンアミド、2-プロピル-7-オクテンアミド、2-プロピル-8-ノネンアミド、2-プロピル-9-デセンアミド、2-プロピル-10-ウンデセンアミド、2-プロピル-11-ドデセンアミド、2-ブチル-5-ヘキセンアミド、2-ブチル-6-ヘプテンアミド、2-ブチル-7-オクテンアミド、2-ブチル-8-ノネンアミド、2-ブチル-9-デセンアミド、2-ブチル-10-ウンデセンアミドなどの炭化水素部分が分枝状であるアルケニルアミド類；N,N-ジメチル-2-

メチル-5-ヘキセンアミド、N,N-ジエチル-2-メチル-6-ヘプテンアミド、N,N-ジメチル-2-メチル-7-オクテンアミド、N,N-ジエチル-2-メチル-8-ノネンアミド、N,N-ジエチル-2-メチル-9-デセンアミド、N,N-ジエチル-2-メチル-10-ウンデセンアミド、N,N-ジメチル-2-エチル-7-オクテンアミド、N,N-ジエチル-2-エチル-9-デセンアミド、N,N-ジメチル-2-エチル-10-ウンデセンアミドなどの炭化水素部分が分枝状であるN,N-ジアルキルアルケニルアミド類；6-ヘプテン-1,2-ジアミド、7-オクテン-1,2-ジアミド、8-ノネン-1,2-ジアミド、9-デセン-1,3-ジアミド、10-ウンデセン-1,3-ジアミド、11-ドデセンアミドなどのアルケニルジアミド類、9-デセン-1,2,3-トリアミド、10-ウンデセン-1,2,3-トリアミドなどのアルケニルトリアミドなどのアミド類を例示することができる。

【0150】上記一般式(1a)においてXが-O-C-O-R(Rは炭化水素基)である極性基含有モノマーとして具体的には、ギ酸-2-プロペニル、ギ酸-5-ヘキセニル、ギ酸-6-ヘプテニル、ギ酸-7-オクテニル、ギ酸-8-ノネニル、ギ酸-9-デセニル、ギ酸-10-ウンデセニル、ギ酸-11-ドデセニル、酢酸-2-プロペニル、酢酸-5-ヘキセニル、酢酸-6-ヘプテニル、酢酸-7-オクテニル、酢酸-8-ノネニル、酢酸-9-デセニル、酢酸-10-ウンデセニル、酢酸-11-ドデセニル、プロピオン酸-5-ヘキセニル、プロピオン酸-6-ヘプテニル、プロピオン酸-7-オクテニル、プロピオン酸-8-ノネニル、プロピオン酸-9-デセニル、プロピオン酸-10-ウンデセニル、プロピオン酸-11-ドデセニル、酪酸-5-ヘキセニル、酪酸-6-ヘプテニル、酪酸-7-オクテニル、酪酸-8-ノネニル、酪酸-9-デセニル、酪酸-10-ウンデセニル、酪酸-11-ドデセニルなどのカルボン酸 ω -アルケニル類；ギ酸-2-メチル-5-ヘキセニル、ギ酸-2-メチル-6-ヘプテニル、ギ酸-3-エチル-7-オクテニル、ギ酸-2-メチル-8-ノネニル、ギ酸-3-エチル-9-デセニル、ギ酸-2-メチル-10-ウンデセニル、ギ酸-2-メチル-11-ドデセニル、酢酸-2-メチル-5-ヘキセニル、酢酸-2-メチル-6-ヘプテニル、酢酸-3-エチル-3-エチル-7-オクテニル、酢酸-2-メチル-8-ノネニル、酢酸-3-エチル-9-デセニル、酢酸-2-メチル-10-ウンデセニル、酢酸-3-エチル-11-ドデセニル、プロピオン酸-2-メチル-5-ヘキセニル、プロピオン酸-2-メチル-6-ヘプテニル、プロピオン酸-2-メチル-7-オクテニル、プロピオン酸-2-メチル-8-ノネニル、プロピオン酸-2-メチル-9-デセニル、プロピオン酸-2-メチル-10-ウンデセニル、プロピオン酸-2-メチル-11-ドデセニル、酪酸-2-メチル-5-ヘキセニル、酪酸-2-メチル-6-ヘプテニル、酪酸-2-メチル-7-オクテニル、酪酸-3-メチル-8-ノネニル、酪酸-3-メチル-9-デセニル、酪酸-4-メチル-10-ウンデセニル、酪酸-3-メチル-11-ドデセニルなどの炭化水素部分が分枝状のカルボン酸 ω -アルケニル類などを例示することができる。

【0151】上記一般式(1a)においてXが-CNである極性基含有モノマーとして具体的には、アクリロニトリル、5-ヘキセンニトリル、6-ヘプテンニトリル、7-オクテンニトリル、8-ノネンニトリル、9-デセンニトリル、10-ウンデセンニトリル、11-ドデセンニトリルなどの ω -アルケニルニトリル類；2-メチル-5-ヘキセンニトリル、2-メチル-6-ヘプテンニトリル、2-メチル-7-オクテンニトリル、2-メチル-8-ノネンニトリル、2-メチル-9-デセンニトリル、2-メチル-10-ウンデセンニトリル、2-メチル-11-ドデセンニトリル、2-エチル-5-ヘキセンニトリル、2-エチル-6-ヘプテンニトリル、2-エチル-7-オクテンニトリル、2-エチル-8-ノネンニトリル、2-エチル-9-デセンニトリル、2-エチル-10-ウンデセンニトリル、2-プロピル-5-ヘキセンニトリル、2-プロピル-6-ヘプテンニトリル、2-プロピル-7-オクテンニトリル、2-プロピル-8-ノネンニトリル、2-プロピル-9-デセンニトリル、2-プロピル-10-ウンデセンニトリル、2-ブチル-5-ヘキセンニトリル、2-ブチル-6-ヘプテンニトリル、2-ブチル-7-オクテンニトリル、2-ブチル-8-ノネンニトリル、2-ブチル-9-デセンニトリル、2-ブチル-10-ウンデセンニトリルなどの炭化水素部分が直鎖状のアルケニルニトリル類；2-イソプロピル-5-ヘキセンニトリル、2-イソプロピル-6-ヘプテンニトリル、2-イソプロピル-7-オクテンニトリル、2-イソプロピル-8-ノネンニトリル、2-イソプロピル-9-デセンニトリル、2-イソプロピル-10-ウンデセンニトリル、2-イソブチル-5-ヘキセンニトリル、2-イソブチル-6-ヘプテンニトリル、2-イソブチル-7-オクテンニトリル、2-メチル-3-イソプロピル-8-ノネンニトリル、3-イソブチル-3-メチル-9-デセンニトリル、2,2-ジメチル-10-ウンデセンニトリル、2,3,3-トリメチル-11-ドデセンニトリルなどの炭化水素部分が分枝状であるアルケニルニトリル類；10-ウンデセン-1,2-ジニトリル、11-ドデセン-1,2-ジニトリルなどのアルケニルジニトリル類；10-ウンデセン-1,2,3-トリニトリルなどのアルケニルトリニトリル類などを例示することができる。

【0152】上記一般式(1a)においてXが-OHである極性基含有モノマーとして具体的には、アリルアルコール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、6-ヘプテン-1-オール、7-オクテン-1-オール、8-ノネン-1-オール、9-デセン-1-オール、10-ウンデセン-1-オール、11-ドデセン-1-オールなどの ω -アルケニルオール類；5-ヘキセン-2-オール、6-ヘプテン-2-オール、7-オクテン-2-オール、8-ノネン-2-オール、9-デセン-2-オール、10-ウンデセン-2-オール、6-ヘプテン-3-オール、7-オクテン-3-オール、8-ノネン-3-オール、9-デセン-3-オール、10-ウンデセン-3-オール、11-ドデセン-3-オール、7-オクテン-4-オール、8-ノネン-4-オール、9-デセン-4-オール、10-ウンデセン-4-オール、8-ノネン-5-オール、9-デセン-5-オール、10-ウンデセン-5-オール

ルなどの炭化水素部分が直鎖状であるアルコール類；2-エチル-5-ヘキセン-1-オール、3-メチル-6-ヘプテン-1-オール、3-メチル-7-オクテン-1-オール、4-メチル-8-ノネン-1-オール、3-エチル-9-デセン-1-オール、2-メチル-10-ウンデセン-2-オール、2,2-ジメチル-7-オクテン-1-オール、3-エチル-2-メチル-8-ノネン-1-オール、2,2,3-トリメチル-9-デセン-1-オール、2,3,3,4-テトラメチル-10-ウンデセン-2-オールなどの炭化水素部分が分枝状であるアルコール類；9-デセン-1,2-ジオール、10-ウンデセン-1,2-ジオール、11-ドデセン-1,2-ジオール、11-ドデセン-1,2-ジオールなどのジオール類、10-ウンデセン-1,2,3-トリオールなどのトリオール類などを例示することができる。

【0153】上記一般式(1a)においてXが-CHOである極性基含有モノマーとして具体的には、アクロレイン、5-ヘキセナール、6-ヘプテナール、7-オクテナール、8-ノネナール、9-デセナール、10-ウンデセナール、11-ドデセナールなどの ω -アルケニルアルデヒド類；2-メチル-5-ヘキセナール、2-メチル-6-ヘプテナール、2-メチル-7-オクテナール、2-メチル-8-ノネナール、2-メチル-9-デセナール、2-メチル-10-ウンデセナール、2-メチル-11-ドデセナール、2-エチル-5-ヘキセナール、2-エチル-6-ヘプテナール、2-エチル-7-オクテナール、2-エチル-8-ノネナール、2-エチル-9-デセナール、2-エチル-10-ウンデセナール、2-プロピル-5-ヘキセナール、2-プロピル-6-ヘプテナール、2-プロピル-7-オクテナール、2-プロピル-8-ノネナール、2-プロピル-9-デセナール、2-プロピル-10-ウンデセナール、2-ブチル-5-ヘキセナール、2-ブチル-6-ヘプテナール、2-ブチル-7-オクテナール、2-ブチル-8-ノネナール、2-ブチル-9-デセナール、2-ブチル-10-ウンデセナールなどの炭化水素部分が直鎖状のアルケニルアルデヒド類；2-イソプロピル-5-ヘキセナール、2-イソプロピル-6-ヘプテナール、2-イソプロピル-7-オクテナール、2-イソプロピル-8-ノネナール、2-イソプロピル-9-デセナール、2-イソプロピル-10-ウンデセナール、2-イソブチル-5-ヘキセナール、2-イソブチル-6-ヘプテナール、2-イソブチル-3-メチル-7-オクテナール、2-メチル-3-イソプロピル-8-ノネナール、3-イソブチル-3-メチル-9-デセナール、2,2-ジメチル-10-ウンデセナール、2,3,3-トリメチル-11-ドデセナールなどの炭化水素部分が分枝状であるアルケニルアルデヒド類を例示することができる。

【0154】上記一般式(1a)においてXが-COOHである極性基含有モノマーとして具体的には、アクリル酸、5-ヘキセン酸、6-ヘプテン酸、7-オクテン酸、8-ノネン酸、9-デセン酸、10-ウンデセン酸、11-ドデセン酸などの ω -アルケニルカルボン酸類；2-メチル-5-ヘキセン酸、2-メチル-6-ヘプテン酸、2-メチル-7-オクテン酸、2-メチル-8-ノネン酸、2-メチル-9-デセン酸、2-メ

チル-10-ウンデセン酸、2-メチル-11-ドデセン酸、2-エチル-5-ヘキセン酸、2-エチル-6-ヘプテン酸、2-エチル-7-オクテン酸、2-エチル-8-ノネン酸、2-エチル-9-デセン酸、2-エチル-10-ウンデセン酸、2-プロピル-5-ヘキセン酸、2-プロピル-6-ヘプテン酸、2-プロピル-7-オクテン酸、2-プロピル-8-ノネン酸、2-プロピル-9-デセン酸、2-プロピル-10-ウンデセン酸、2-ブチル-5-ヘキセン酸、2-ブチル-6-ヘプテン酸、2-ブチル-7-オクテン酸、2-ブチル-8-ノネン酸、2-ブチル-9-デセン酸、2-ブチル-10-ウンデセン酸などの炭化水素部分が直鎖状のアルケニルカルボン酸類；2-イソプロピル-5-ヘキセン酸、2-イソプロピル-6-ヘプテン酸、2-イソプロピル-7-オクテン酸、2-イソプロピル-8-ノネン酸、2-イソプロピル-9-デセン酸、2-イソプロピル-10-ウンデセン酸、2-イソブチル-5-ヘキセン酸、2-イソブチル-6-ヘプテン酸、2-イソブチル-3-メチル-7-オクテン酸、2-メチル-3-イソプロピル-8-ノネン酸、3-イソブチル-3-メチル-9-デセン酸、2,2-ジメチル-10-ウンデセン酸、2,3,3-トリメチル-11-ドデセン酸などの炭化水素部分が分枝状であるアルケニルカルボン酸類を例示することができる。

【0155】上記一般式(1a)においてXが-エポキシ基である極性基含有モノマーとして具体的には、5-ヘキセンエポキシド、6-ヘプテンエポキシド、7-オクテンエポキシド、8-ノネンエポキシド、9-デセンエポキシド、10-ウンデセンエポキシド、11-ドデセンエポキシド、アリルグリシジルエーテル、3-プロベニルグリシジルエーテル、4-ブテニルグリシジルエーテルなどの ω -アルケニルエポキシド類；2-メチル-5-ヘキセンエポキシド、2-メチル-6-ヘプテンエポキシド、2-メチル-7-オクテンエポキシド、2-メチル-8-ノネンエポキシド、2-メチル-9-デセンエポキシド、2-メチル-10-ウンデセンエポキシド、などの炭化水素部分が分枝状であるアルケニルエポキシド類を例示することができる。

【0156】上記一般式(1b)において、 R^2 、 R^3 は好ましくは直接結合または炭素数が1~10の炭化水素基であり、Yは好ましくは-OR、-COOR、-CRO、-NR₂、エポキシ基、

【0157】

【化35】

-CNR₂、-OCR (Rは水素または炭化水素基)

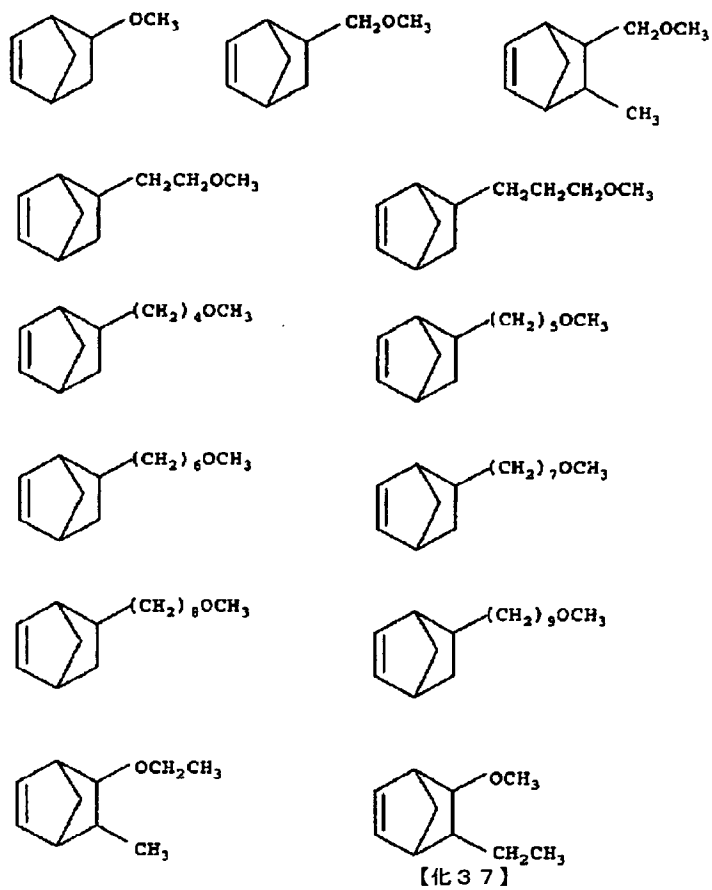


【0158】-C≡N、-OH、-COOH、-NH₂

である。上記一般式(1b)においてYが-OR(Rは水素または炭化水素基)である極性基含有モノマーとして具体的には、

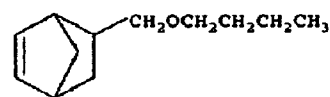
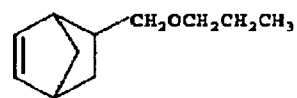
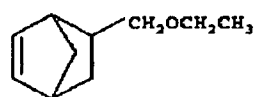
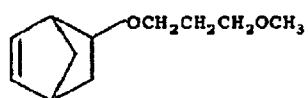
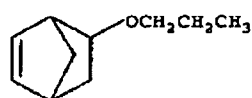
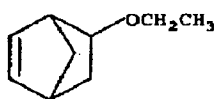
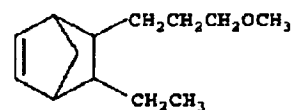
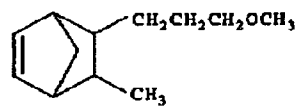
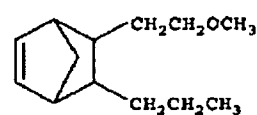
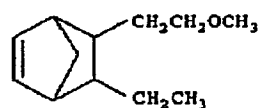
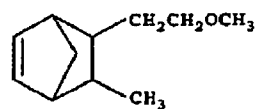
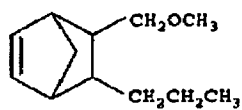
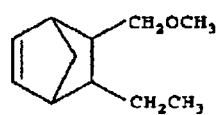
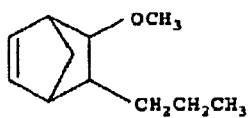
【0159】

【化36】



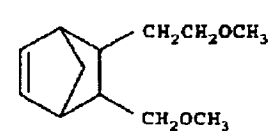
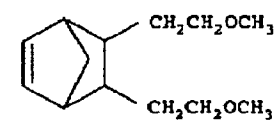
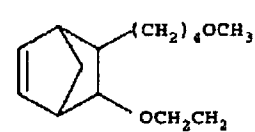
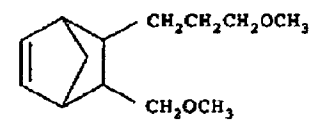
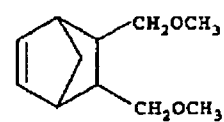
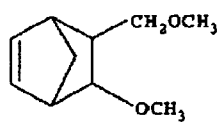
【0160】

【化37】



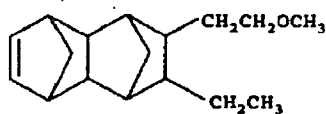
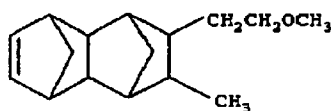
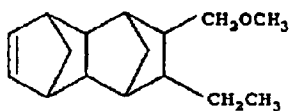
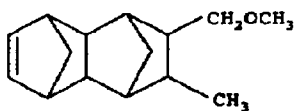
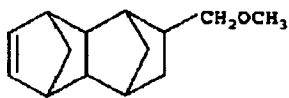
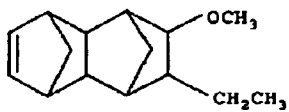
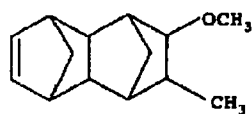
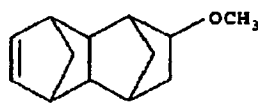
【0161】などの炭化水素部分が二環状のモノエーテル類；

【0162】
【化38】



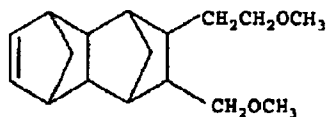
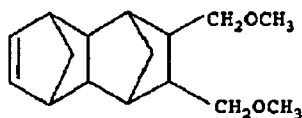
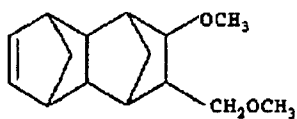
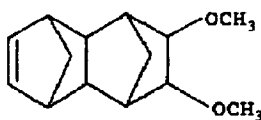
【0163】などの炭化水素部分が二環状のジエーテル類；

【0164】
【化39】



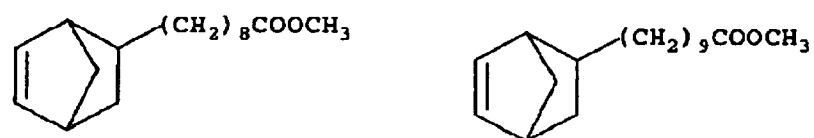
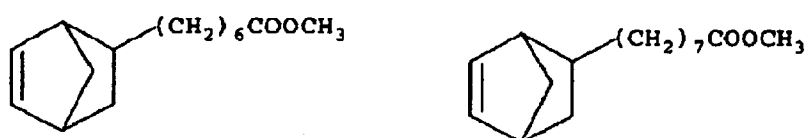
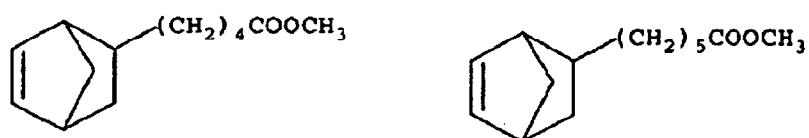
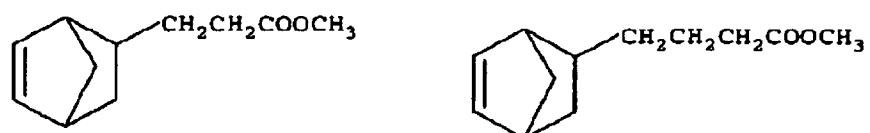
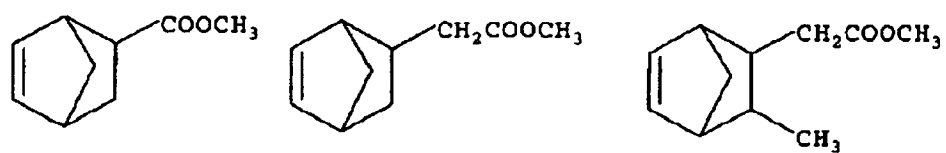
【0165】などの炭化水素部分が四環状のモノエーテル類；

【0166】
【化40】



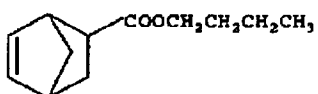
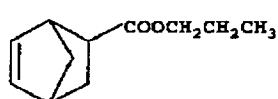
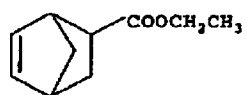
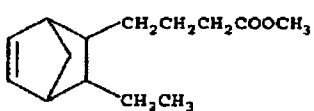
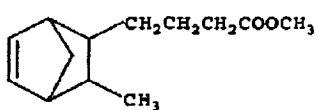
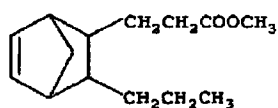
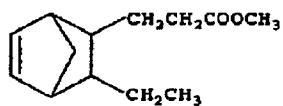
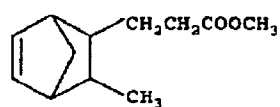
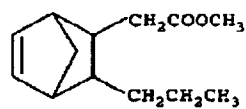
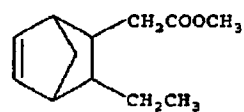
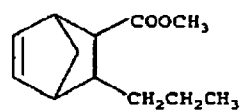
【0167】などの炭化水素部分が四環状ジエーテル類などを例示することができる。上記一般式(1b)においてYが-COOR(Rは水素または炭化水素基)であ

る極性基含有モノマーとして具体的には、
【0168】
【化41】

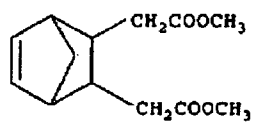


【0169】

【化42】

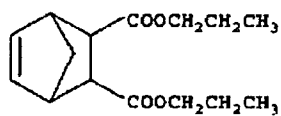
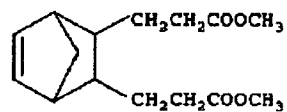
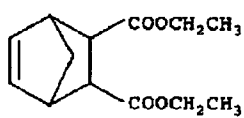
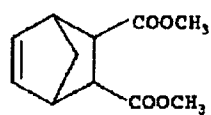
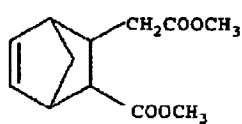


【0170】などの炭化水素部分が二環状のカルボン酸
エステル類、



【0171】

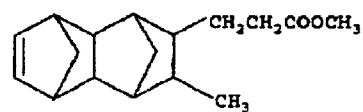
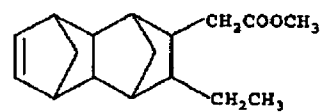
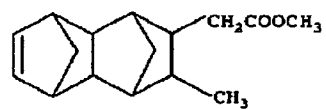
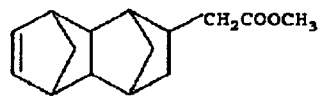
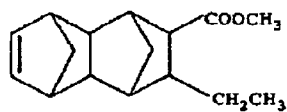
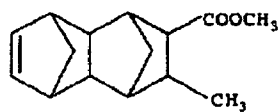
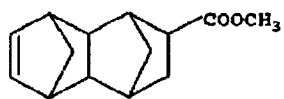
【化43】



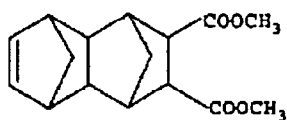
【0172】などの炭化水素部分が二環状のジカルボン
酸エステル類、

【0173】

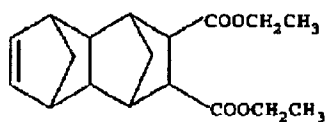
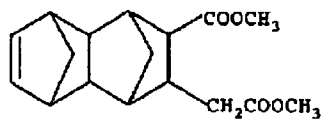
【化44】



【0174】などの炭化水素部分が四環状のモノカルボン酸エステル類、

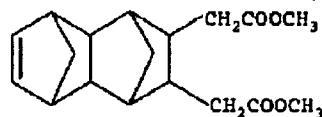
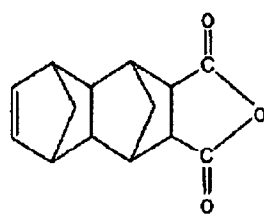
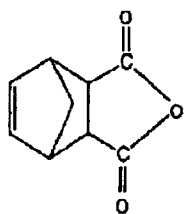


【0175】
【化45】



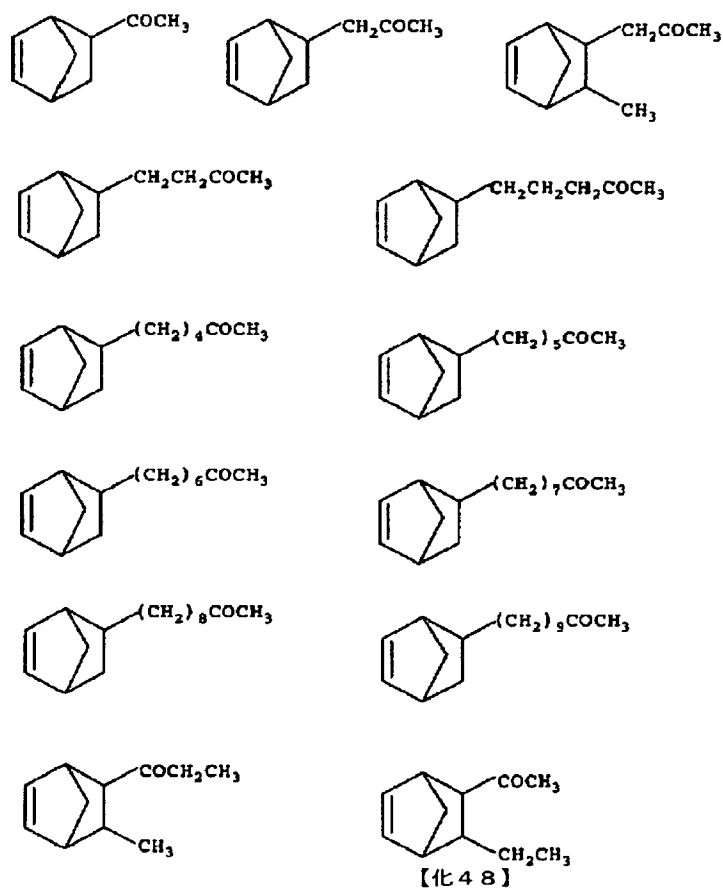
【0176】などの炭化水素部分が四環状のジカルボン酸エステル類、

【0177】
【化46】



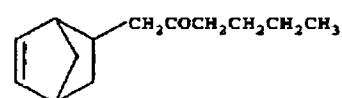
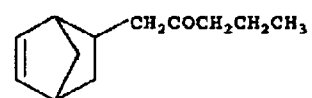
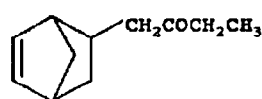
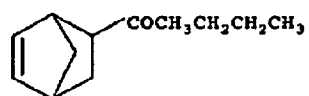
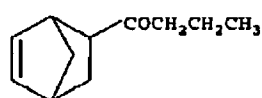
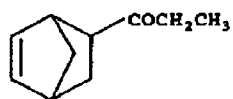
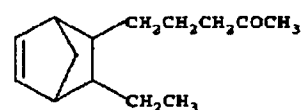
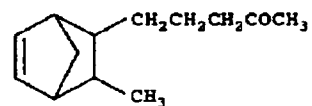
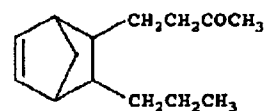
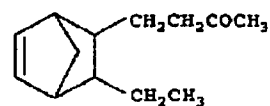
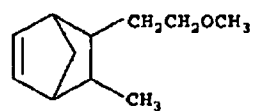
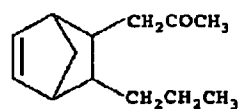
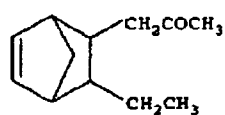
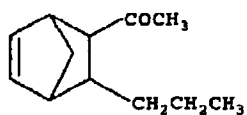
【0178】などの酸無水物などを例示することができる。上記一般式(1b)においてYが-CRO(Rは炭化水素基)である極性基含有モノマーとして具体的には、

【0179】
【化47】



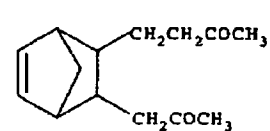
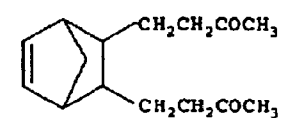
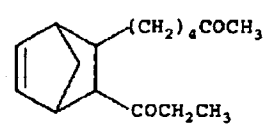
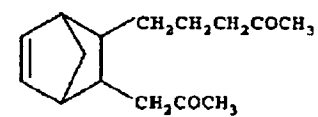
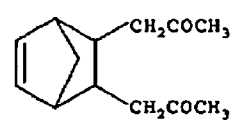
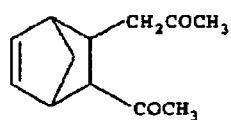
【0180】

【化48】



【0181】などの炭化水素部分が二環状のケトン類、
【0182】

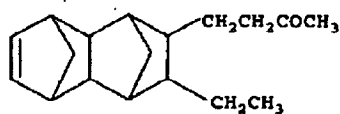
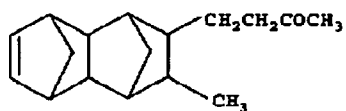
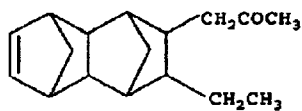
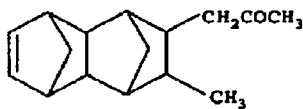
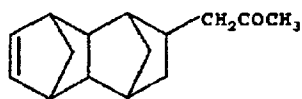
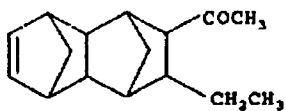
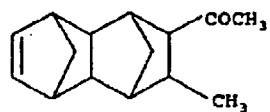
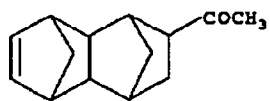
【化49】



【0183】などの炭化水素部分が二環状のジケトン
類、

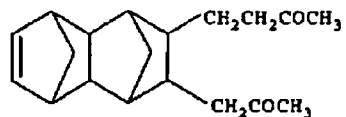
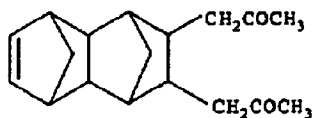
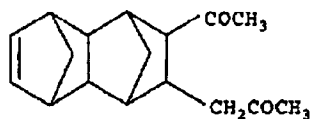
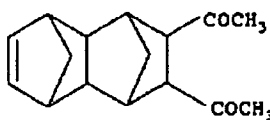
【0184】

【化50】



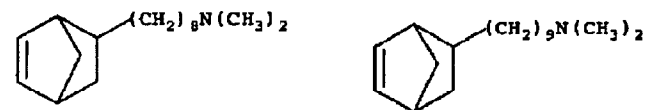
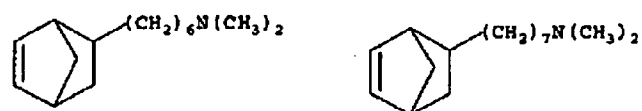
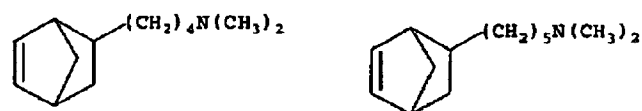
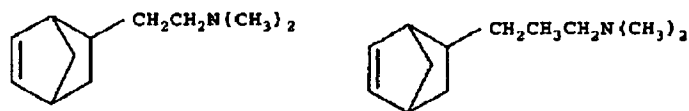
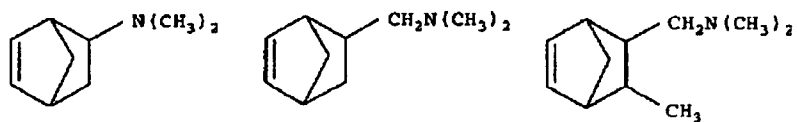
【0185】などの炭化水素部分が四環状のケトン類、
【0186】

【化51】



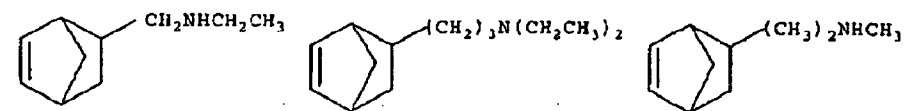
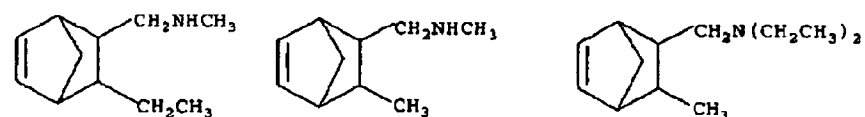
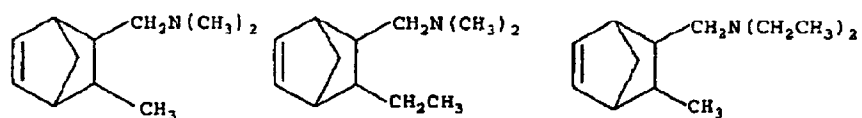
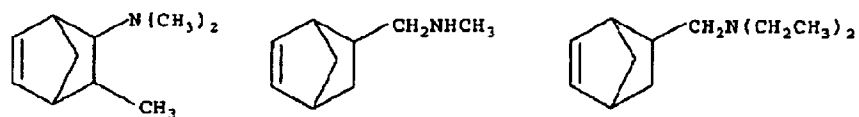
【0187】などの炭化水素部分が四環状のジケトン類
などを例示することができる。上記一般式(1b)にお
いてYが-NR₂(Rは水素または炭化水素基)である

極性基含有モノマーとして具体的には、
【0188】
【化52】



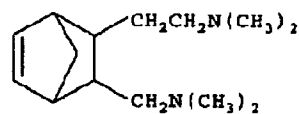
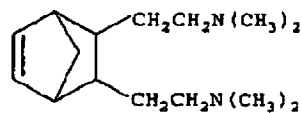
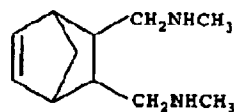
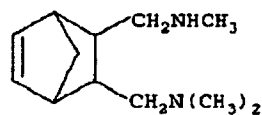
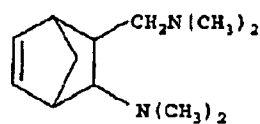
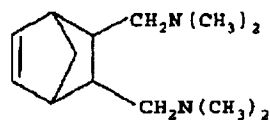
【0189】

【化53】



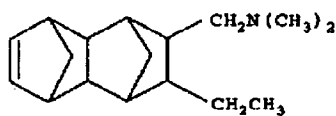
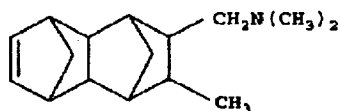
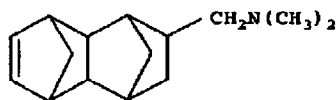
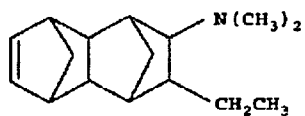
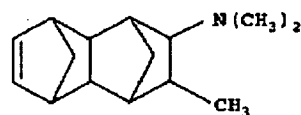
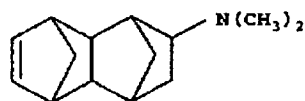
【0190】などの炭化水素部分が二環状のアミン類、
 【0191】

【化54】



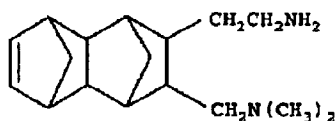
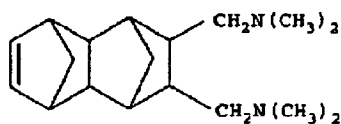
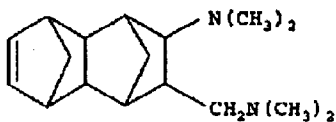
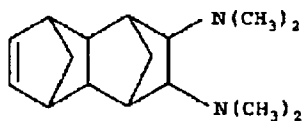
【0192】などの炭化水素部分が二環状のジアミン類、

【0193】
【化55】



【0194】などの炭化水素部分が四環状のアミン類、
【0195】

【化56】



【0196】などの炭化水素部分が四環状のジアミン類などを例示することができる。上記一般式(1b)においてYが

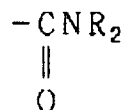
【0198】(Rは水素または炭化水素基)である極性基含有モノマーとして具体的には、

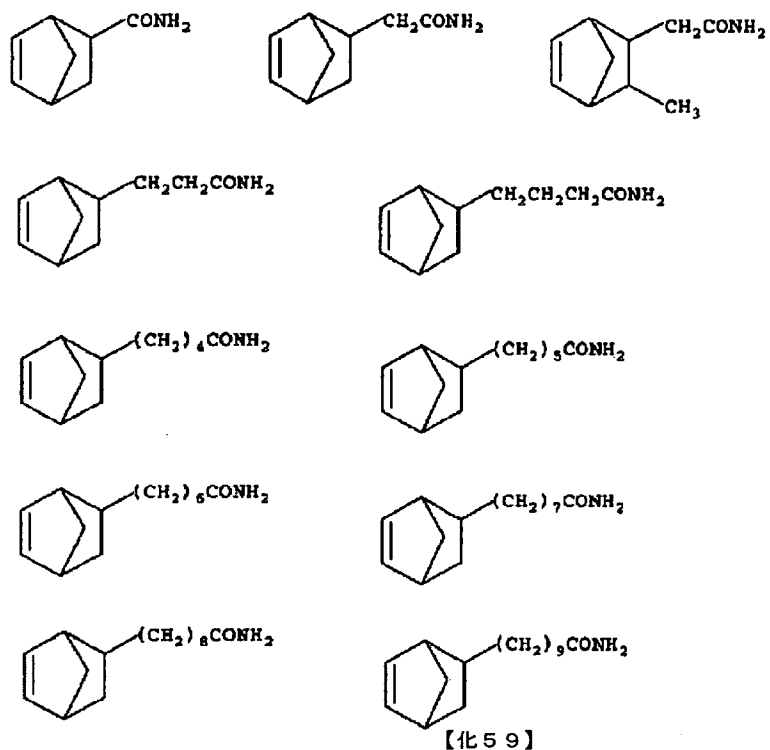
【0197】

【0199】

【化57】

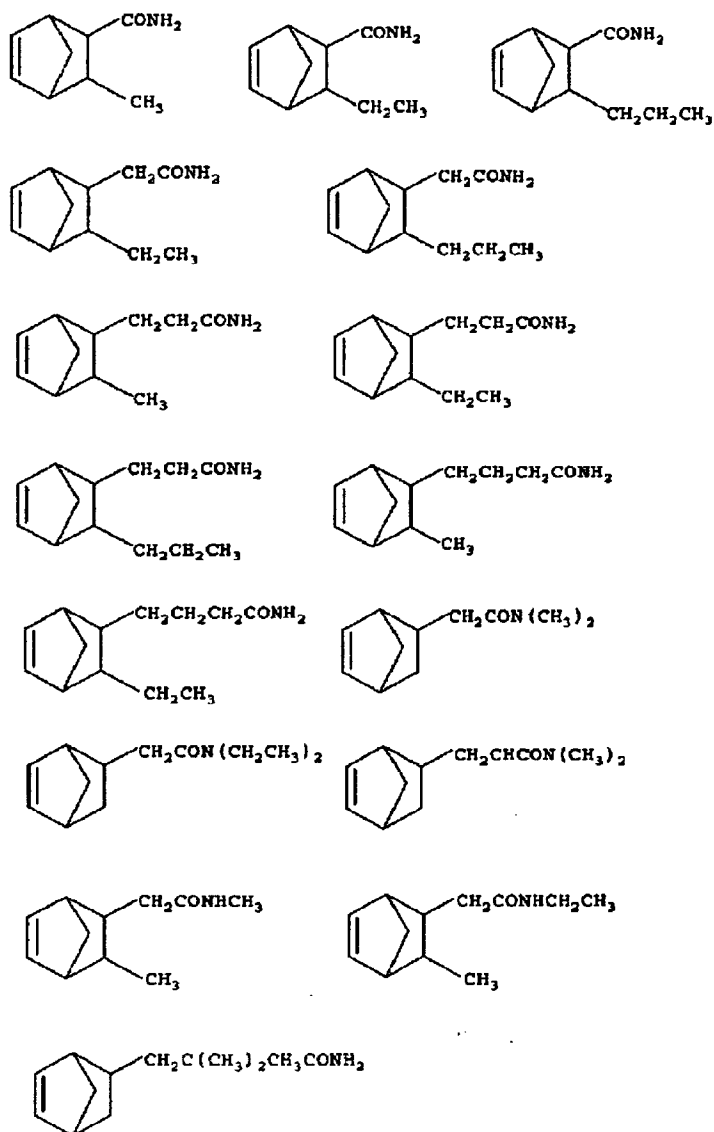
【化58】





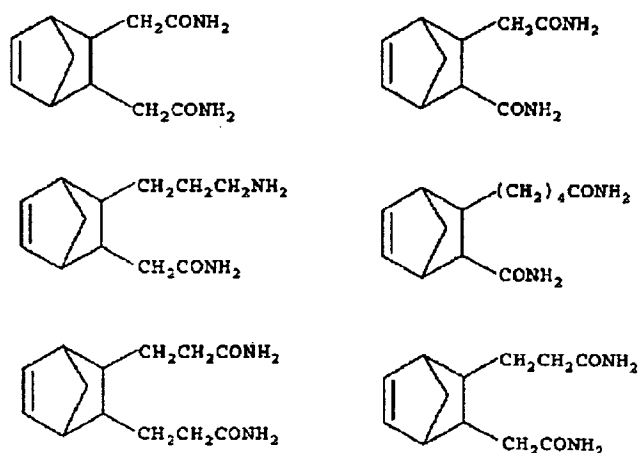
【0200】

【化59】



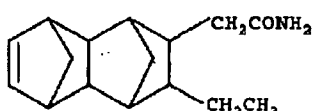
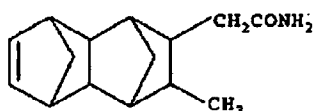
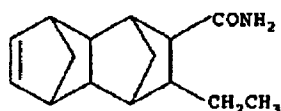
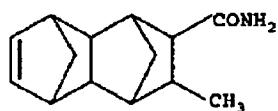
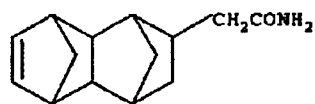
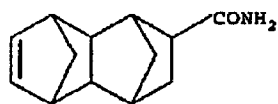
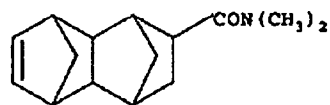
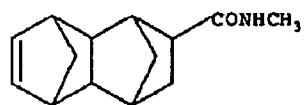
【0201】などの炭化水素部分が二環状のアミド類、
【0202】

【化60】



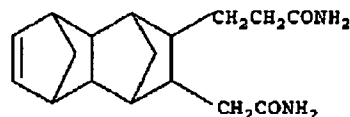
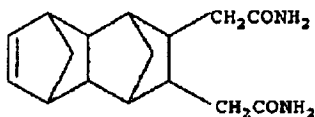
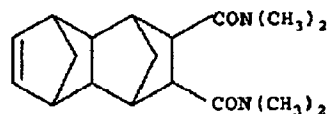
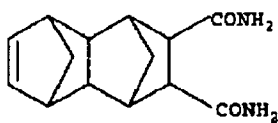
【0203】などの炭化水素部分が二環状のジアミド類、

【0204】
【化61】



【0205】などの炭化水素部分が四環状のアミド類、
【0206】

【化62】

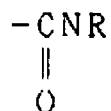


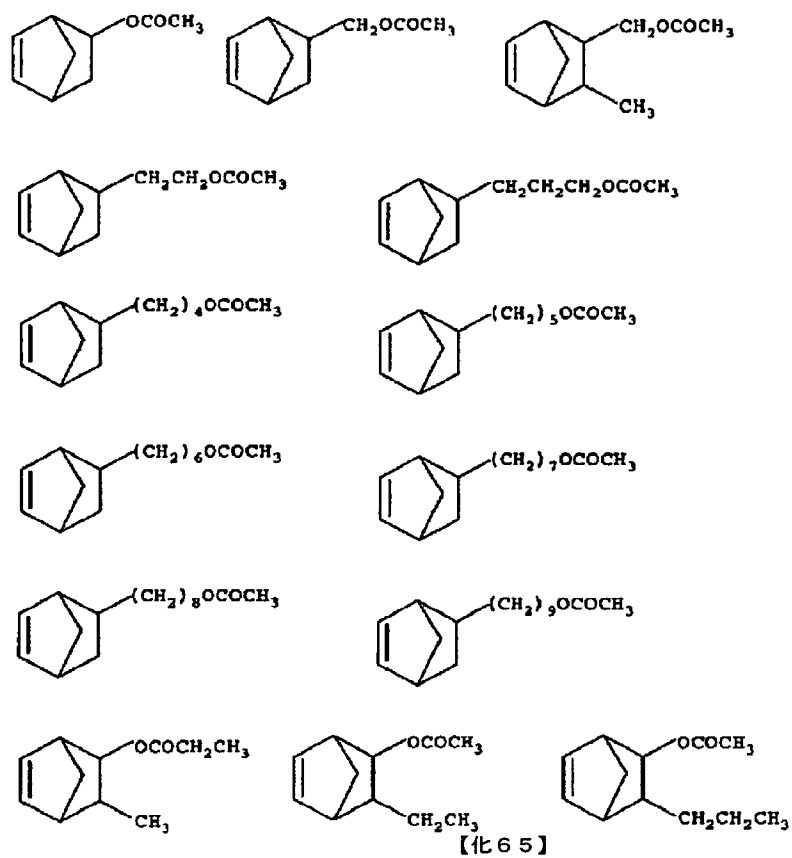
【0207】などの炭化水素部分が四環状のジアミド類
などを例示することができる。上記一般式(1b)にお
いてYが

【0209】(Rは水素または炭化水素基)である極性
基含有モノマーとして具体的には、

【0208】
【化63】

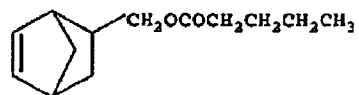
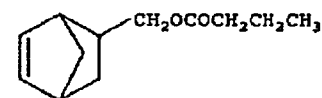
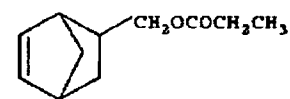
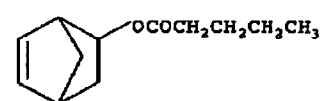
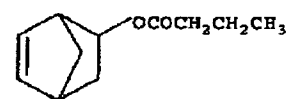
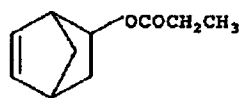
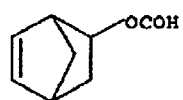
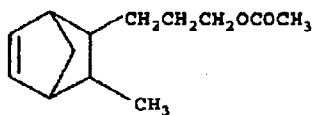
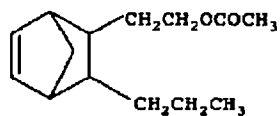
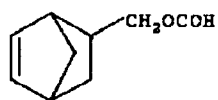
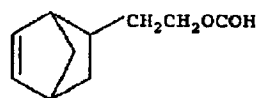
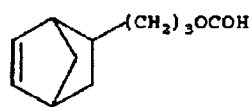
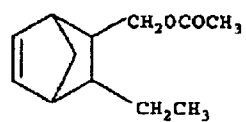
【0210】
【化64】



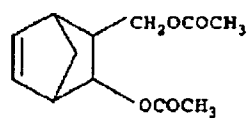


【0211】

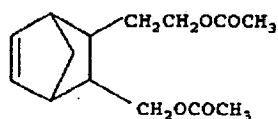
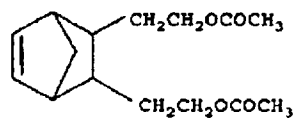
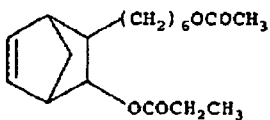
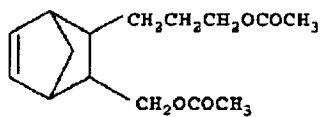
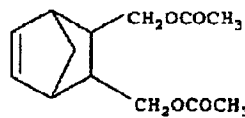
【化65】



【0212】などの炭化水素部分が二環状のエステル類、

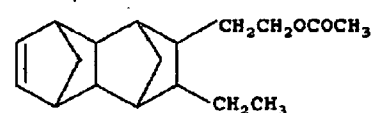
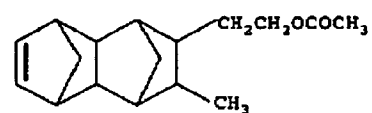
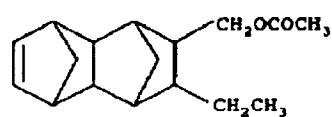
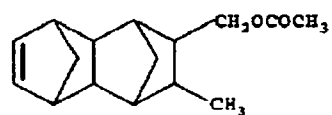
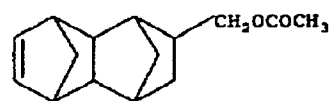
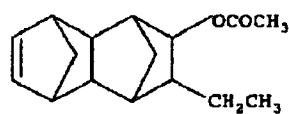
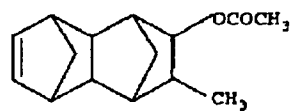
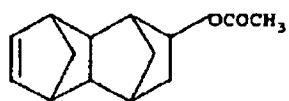


【0213】
【化66】



【0214】などの炭化水素部分が二環状のジエステル類、

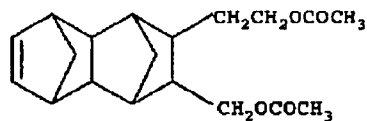
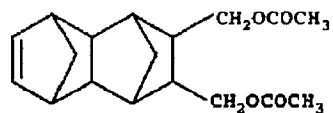
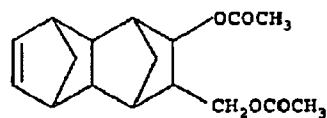
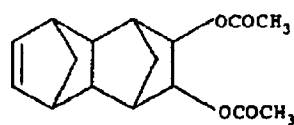
【0215】
【化67】



【0216】などの炭化水素部分が四環状のエステル類、

【0217】

【化68】

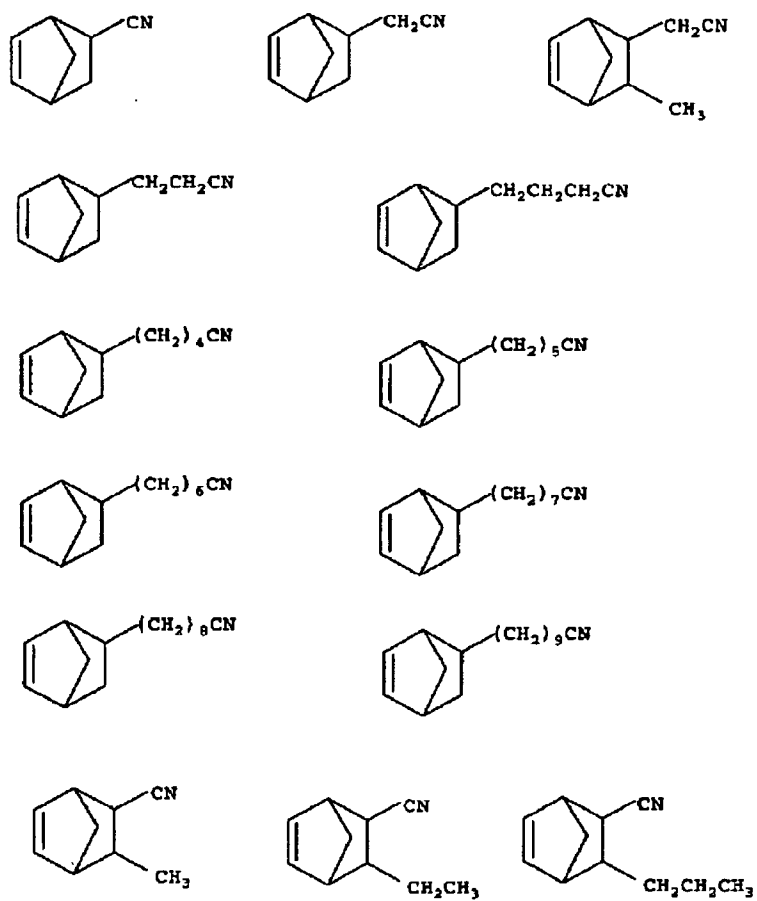


【0218】などの炭化水素部分が四環状のジエステル類などを例示することができる。上記式(1b)においてYが-C≡Nである極性基含有モノマーとして具体的

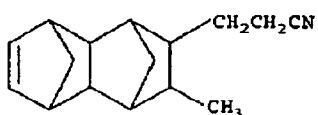
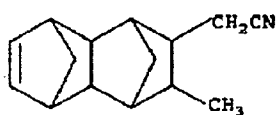
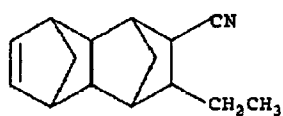
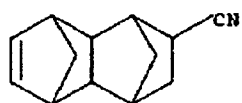
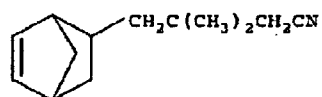
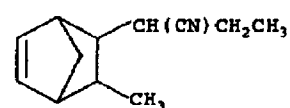
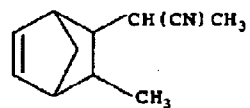
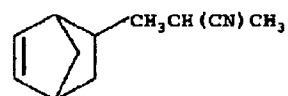
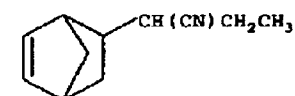
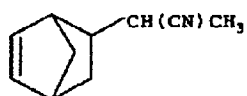
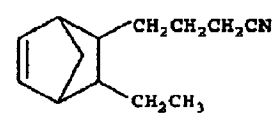
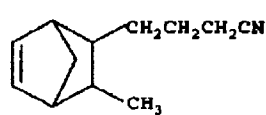
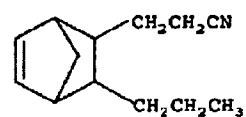
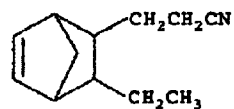
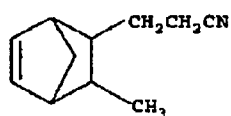
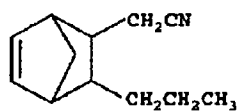
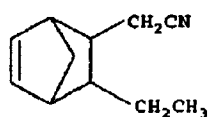
には、

【0219】

【化69】



【0220】
【化70】

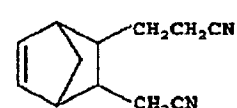
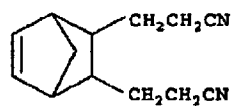
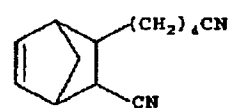
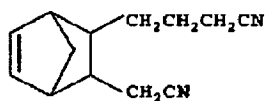
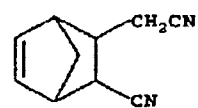
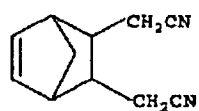


【0225】などの炭化水素部分が四環状のニトリル類、

【0221】などの炭化水素部分が二環状のニトリル類、

【0222】

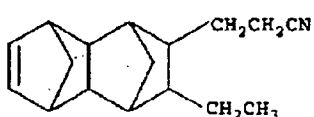
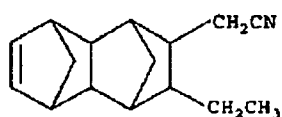
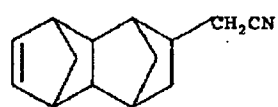
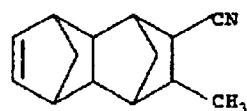
【化71】



【0223】などの炭化水素部分が二環状のジニトリル類、

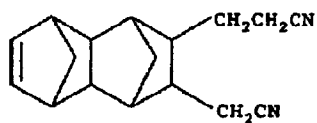
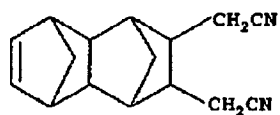
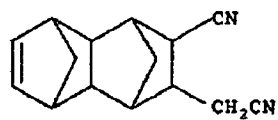
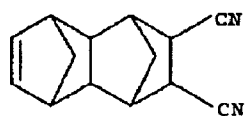
【0224】

【化72】



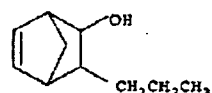
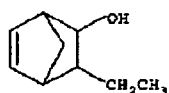
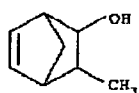
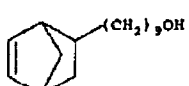
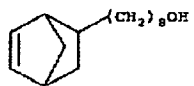
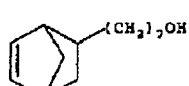
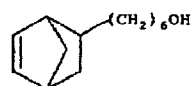
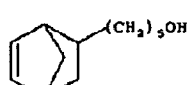
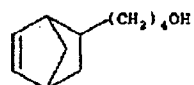
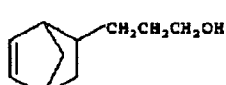
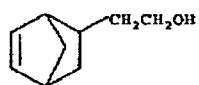
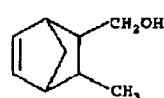
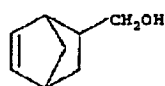
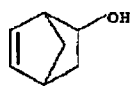
【0226】

【化73】



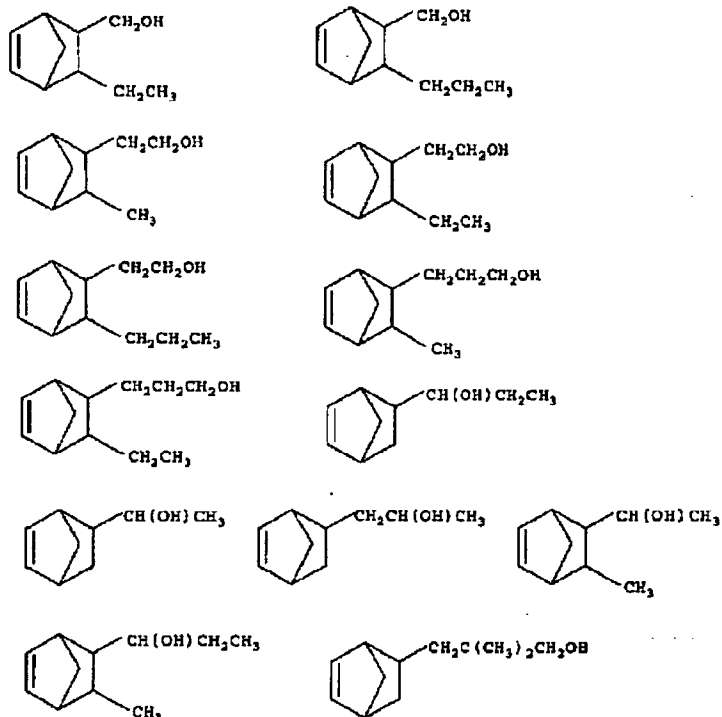
【0227】などの炭化水素部分が四環状のジニトリル類などを例示することができる。上記一般式(1b)においてYが-OHである極性基含有モノマーとして具体

的には、
【0228】
【化74】



【0229】

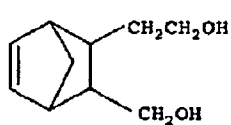
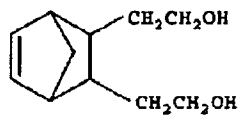
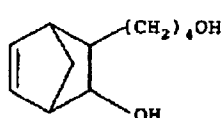
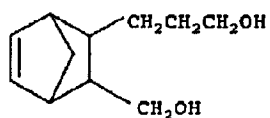
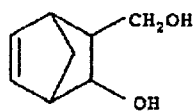
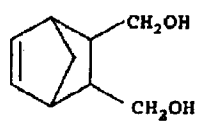
【化75】



【0230】などの炭化水素部分が二環状のアルコール類、

【0231】

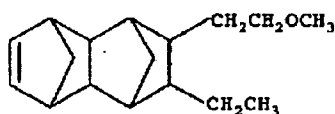
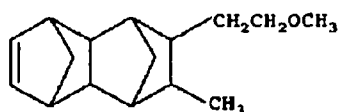
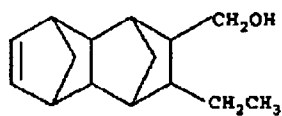
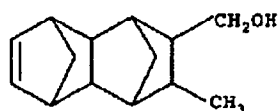
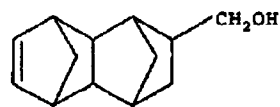
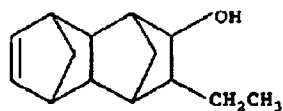
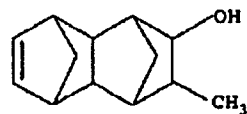
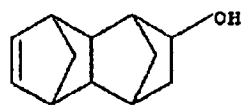
【化76】



【0232】などの炭化水素部分が二環状のジオール類、

【0233】

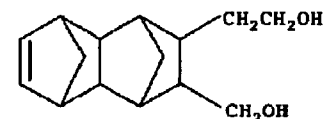
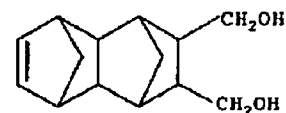
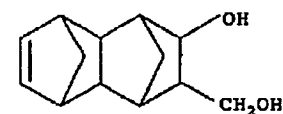
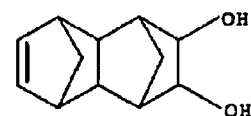
【化77】



【0234】などの炭化水素部分が四環状のアルコール類、

【0235】

【化78】

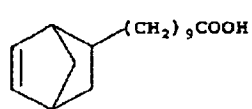
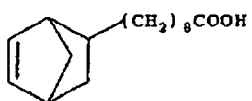
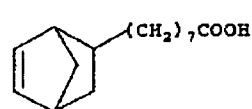
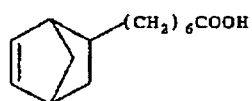
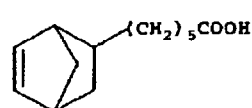
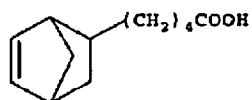
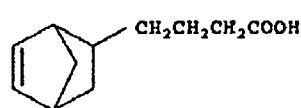
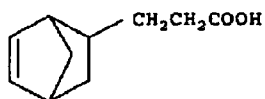
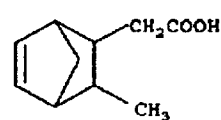
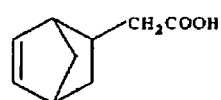
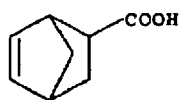


【0236】などの炭化水素部分が四環状のジオール類などを例示することができる。上記一般式(1b)においてYが-COOHである極性基含有モノマーとして具

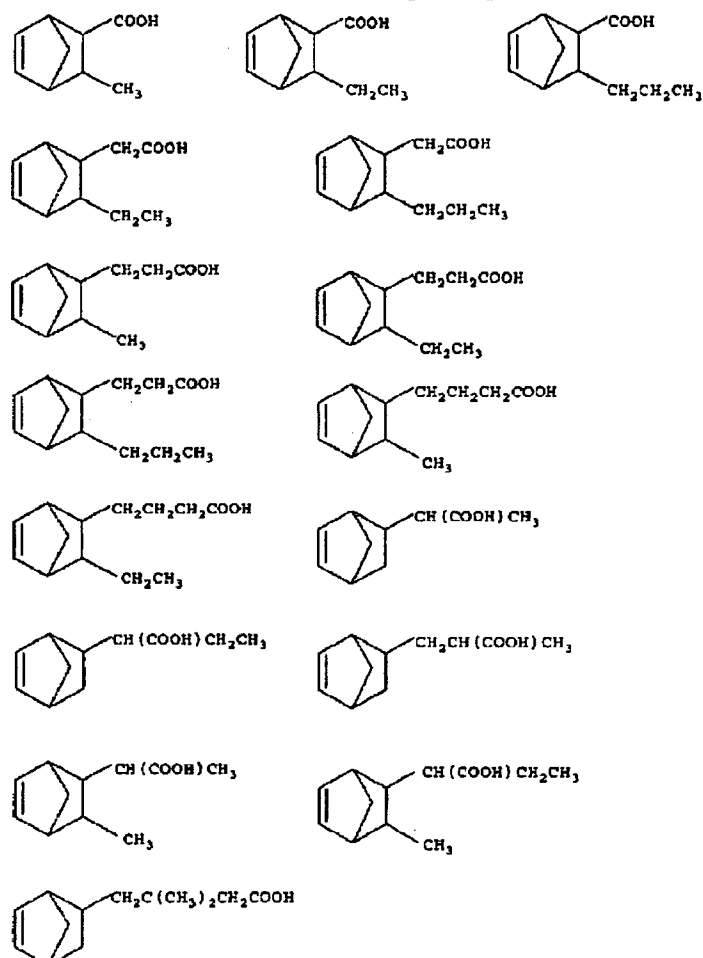
体的には、

【0237】

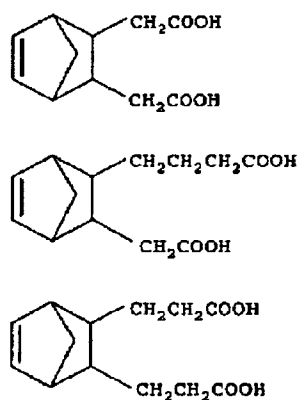
【化79】



【0238】

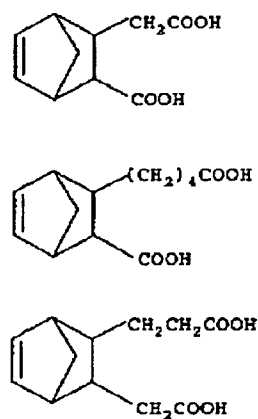


【0239】などの炭化水素部分が二環状のモノカルボン酸類、

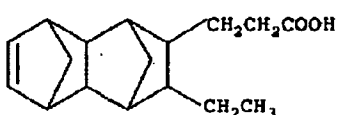
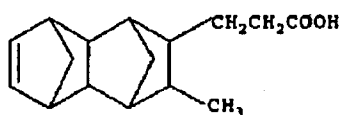
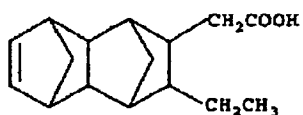
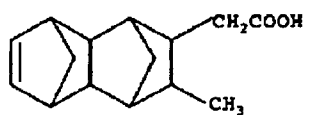
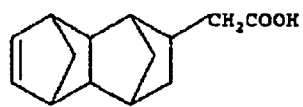
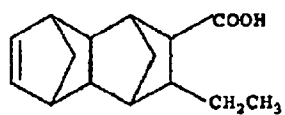
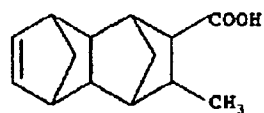
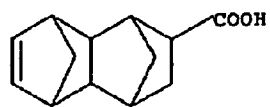


【0241】などの炭化水素部分が二環状のジカルボン酸類、

【0240】
【化81】



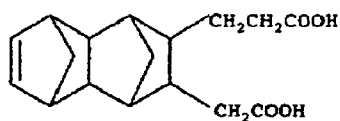
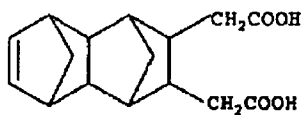
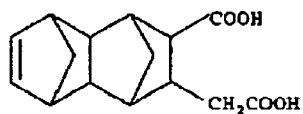
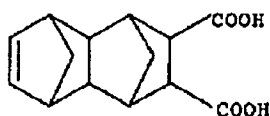
【0242】
【化82】



【0243】などの炭化水素部分が四環状のカルボン酸類、

【0244】

【化83】

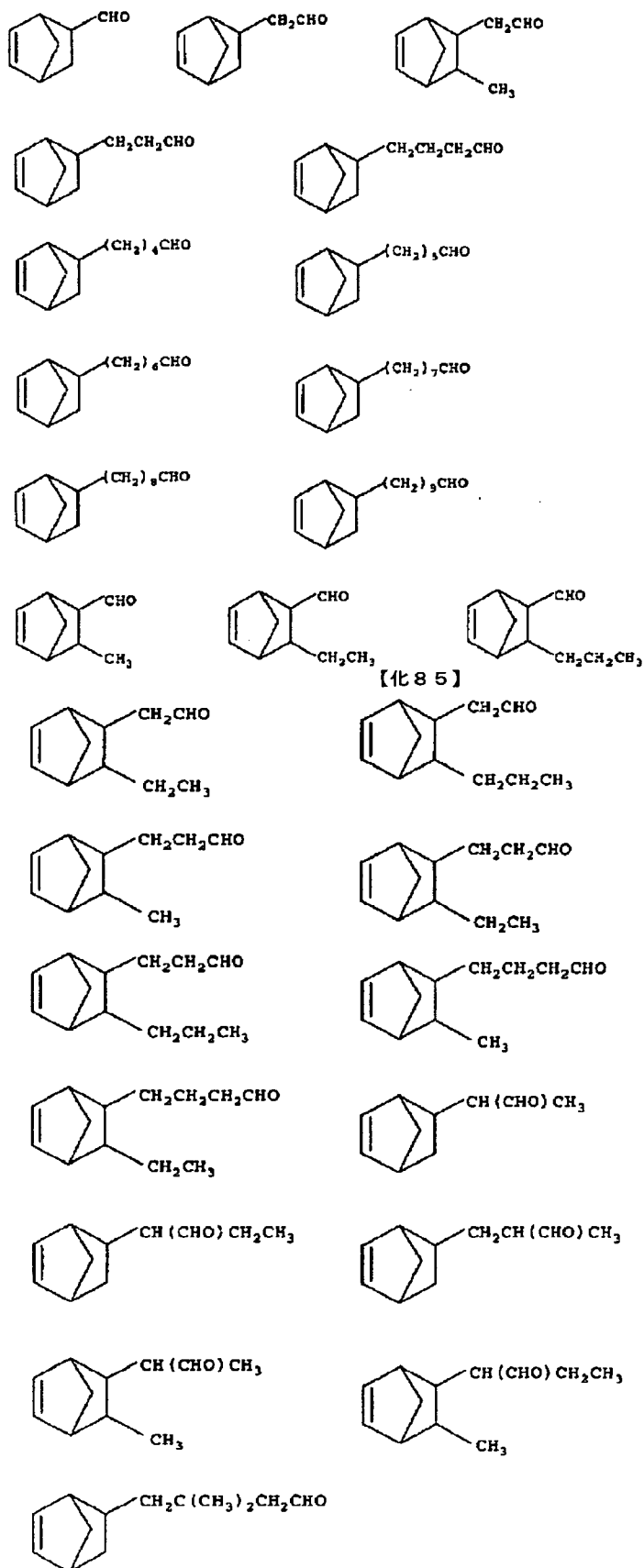


【0245】などの炭化水素部分が四環状のジカルボン酸類などを例示することができる。上記一般式(1b)においてYが $-\text{CHO}$ である極性基含有モノマーとして

具体的には、

【0246】

【化84】



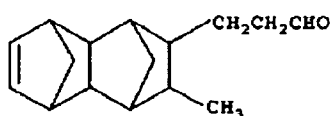
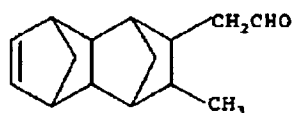
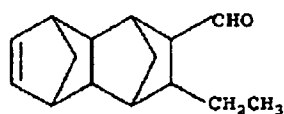
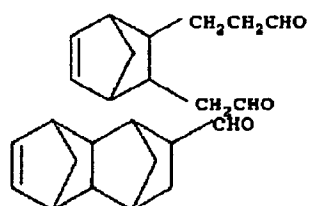
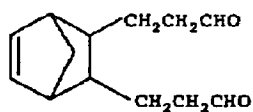
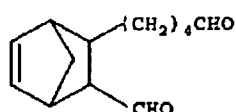
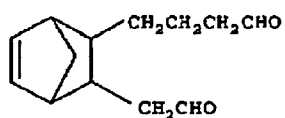
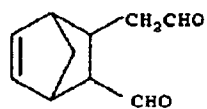
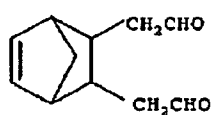
【0247】

【化85】

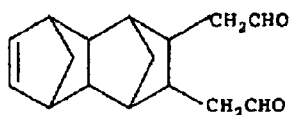
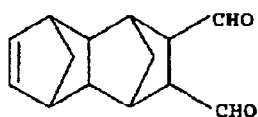
【0248】などの炭化水素部分が二環状のアルデヒド類、

【0249】

【化86】



【0252】などの炭化水素部分が四環状のアルデヒド類、

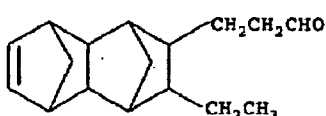
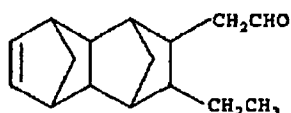
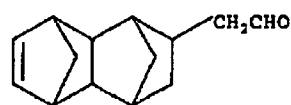
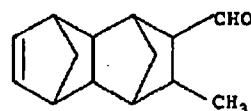


【0254】などの炭化水素部分が四環状のジカルボン酸類などを例示することができる。上記一般式(1b)においてYが-NH2である極性基含有モノマーとして

【0250】などの炭化水素部分が二環状のジアルデヒド類、

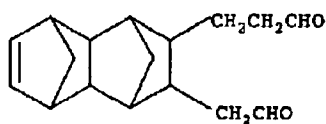
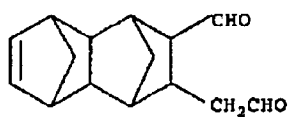
【0251】

【化87】



【0253】

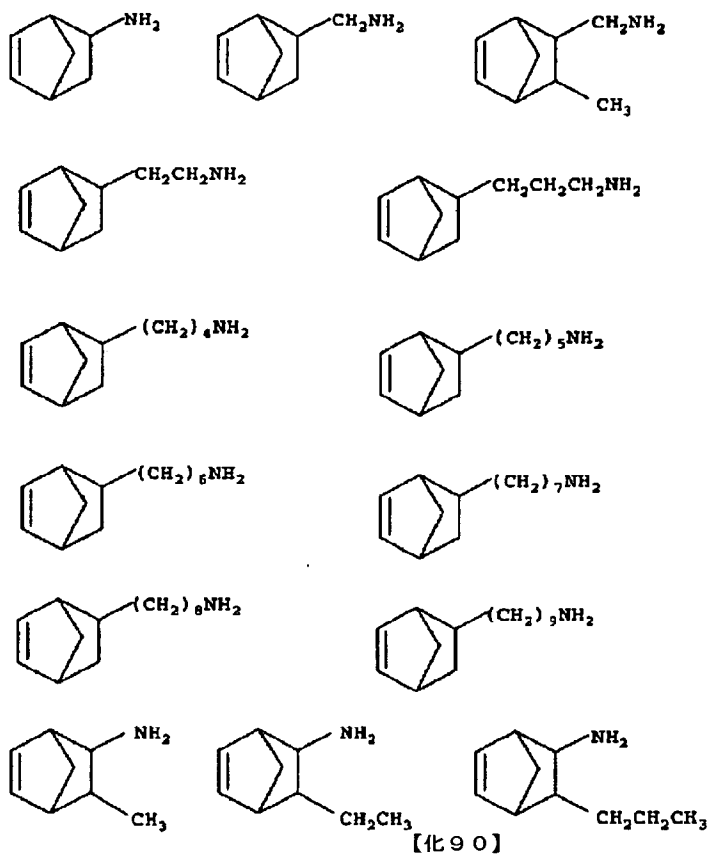
【化88】



具体的には、

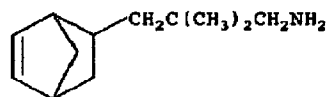
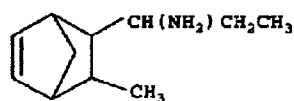
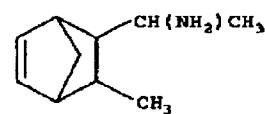
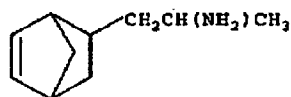
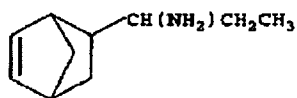
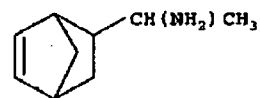
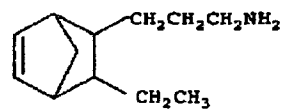
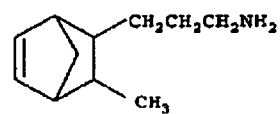
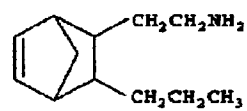
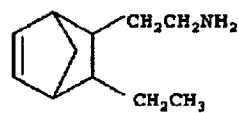
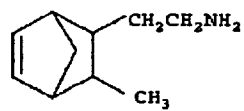
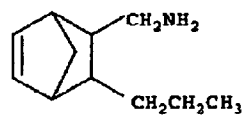
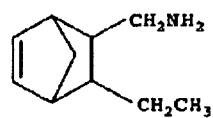
【0255】

【化89】



【0256】

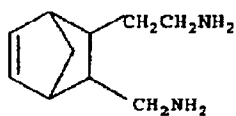
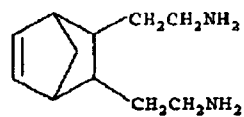
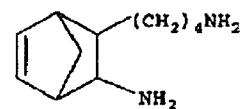
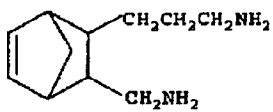
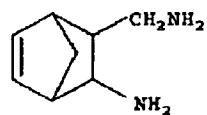
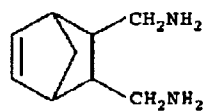
【化90】



【0257】などの炭化水素部分が二環状のモノアミン類、

【0258】

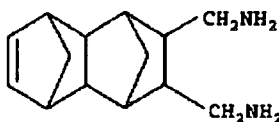
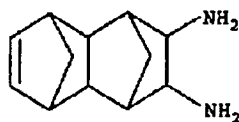
【化91】



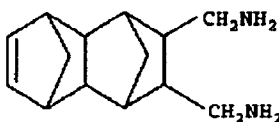
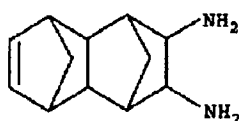
【0259】などの炭化水素部分が二環状のジアミン類、

【0260】

【化92】



【0261】などの炭化水素部分が四環状のモノアミン類、

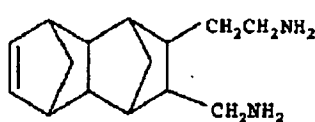
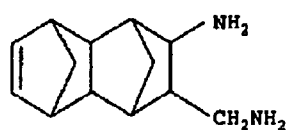


【0263】などの炭化水素部分が四環状のジアミン類などを例示することができる。

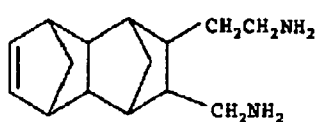
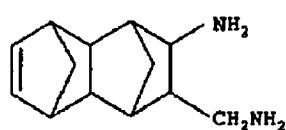
共重合

本発明では上述したようなオレフィン重合触媒を用いて、上記オレフィンと上記極性基含有モノマーとを共重合する。このとき極性基含有モノマーが上記一般式(1a)においてXが-OHであり、上記一般式(1b)においてYが-OHであるときは、上記一般式(2)、(4)、(5)、(6)または(7)のいずれかで表される遷移金属化合物(A)を用いることが好ましく、また極性基含有モノマーが、上記一般式(1a)においてXが-NR'R''(R'、R''は互いに同一でも異なってもよく、水素原子またはアルキル基である。)であり、上記一般式(1b)においてYが-NR₂(但し、Rは水素またはアルキル基)であるときは、上記一般式(2)、(3)、(4)、(5)、(6)または(7)のいずれかで表される遷移金属化合物(A)を用いることが好ましい。さらに、極性基の種類や反応条件を選択することにより極性基をポリマー鎖の片末端または主鎖内部と片末端に選択的に導入することもできる。また、重合に用いるオレフィンの種類を2種類以上にすることにより、極性基含有ポリマーの性質を多様化することができる。

【0264】オレフィンと極性基含有モノマーを共重合する際には、上記遷移金属化合物(A)は、重合容積1リットル当たり、遷移金属原子に換算して、通常、約0.00005~0.1ミリモル、好ましくは約0.0001~0.05ミリモルの量で用いられる。有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常、約1~10,000



【0262】
【化93】



モル、好ましくは10~5,000モルとなるような量で用いられる。

【0265】イオン化イオン性化合物(B-2)は、遷移金属原子1モルに対して、ボロン原子が、通常、約0.5~500モル、好ましくは1~100モルとなるような量で用いられる。有機アルミニウム化合物(B-3)は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常約10~500モル、好ましくは20~200モルとなるような量で用いられる。

【0266】また有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)と有機アルミニウム化合物(B-3)とを併用する場合は、有機アルミニウム化合物(B-3)は、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)中のアルミニウム原子1モルに対して、通常、約0~200モル、好ましくは約0~100モルとなるような量で必要に応じて用いられる。イオン化イオン性化合物(B-2)と有機アルミニウム化合物(B-3)とを併用する場合は、有機アルミニウム化合物(B-3)は、イオン化イオン性化合物(B-2)中のボロン1モルに対して、通常、0~1000モル、好ましくは約0~500モルとなるような量で用いられる。

【0267】ジアルキル亜鉛化合物(C)を用いる場合は、遷移金属原子1モルに対して1~10000モル、好ましくは10~5000モルとなるような量で用いられる。有機ケイ素化合物(D)を用いる場合は、遷移金属原子1モルに対して1~10000モル、好ましくは10~5000モルとなるような量で用いられる。

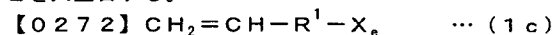
【0268】水素を用いる場合は、重合に供されるオレフィンおよび極性基含有モノマーとの合計1モルに対して 10^{-5} ~1モル、好ましくは 10^{-4} ~ 10^{-1} モルとなるような量で用いられる。オレフィンと極性基含有モノ

マーとの共重合は、懸濁重合、溶液重合などの液相重合法、気相重合法あるいは高压法いずれにおいても実施できる。

【0269】液相重合法では、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などの不活性化炭化水素媒体を用いることができる。また、オレフィン自体を溶媒として用いることもできる。これらは組み合わせて用いてもよい。

【0270】オレフィンと極性基含有モノマーとの共重合における重合温度は、懸濁重合法を実施する際には、通常 $-50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが望ましく、溶液重合法を実施する際には、通常 $0\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20\sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが望ましく、気相重合法を実施する際には、重合温度は通常 $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが望ましい。また、高压法を実施する際には、重合温度は通常 $50\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $100\sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが好ましい。重合圧力は、通常、常圧ないし 10MPa 、好ましくは常圧ないし 5MPa の条件下であり、高压法の場合には、通常 $10\sim 1000\text{MPa}$ 、好ましくは $50\sim 500\text{MPa}$ の条件であり。重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0271】得られる極性基含有オレフィン共重合体の分子量は、水素、有機ケイ素化合物もしくはジアルキル亜鉛化合物の量を調整するか、または重合温度、重合圧力を変化させることによって調節することができる。本発明の他の態様に係る極性基含有オレフィン共重合体の製造方法は、上記(A)遷移金属化合物と、上記(B)(B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(B-2)前記化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、および(B-3)有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下、水素の共存下、炭素原子数 $2\sim 20$ の α -オレフィンと、下記一般式(1c)または(1d)で表される極性基含有モノマーとを共重合する。



(式中、 R^1 は炭素原子数1以上の炭化水素基を示し、 X は $-\text{OR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CRO}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ (但し、 R は水素原子または炭化水素基)、エポキシ基、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ または $-\text{NR}'\text{R}''$

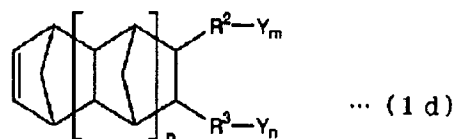
(R' 、 R'' は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子またはアルキル基である。)を示し、 e は $1\sim 3$

の正の整数を示す。)

上記一般式(1c)で表される極性基含有モノマーとしては、上記一般式(1a)で表される極性基含有モノマーのうち、 X が $-\text{OH}$ 、 $-\text{NR}_2$ 以外のものが挙げられる。

【0273】

【化94】



【0274】(式中、 R^2 は直接結合または炭素原子数1以上の脂肪族炭化水素基を示し、 R^3 は水素原子、直接結合または炭素原子数1以上の脂肪族炭化水素基を示し、 Y は $-\text{OR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CRO}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ (但し、 R は水素原子または炭化水素基)、エポキシ基、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ または $-\text{NH}_2$ を示し、 m および n は $0\sim 2$ の整数であり $m+n$ は 0 ではなく、 p は 0 または 1 である。)

【0275】上記一般式(1d)で表される極性基含有モノマーとしては、上記一般式(1b)で表される極性基含有モノマーのうち、 Y が $-\text{OH}$ 、 $-\text{NR}_2$ 以外のものが挙げられる。これらの極性基含有モノマーは、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0276】オレフィンと極性基含有モノマーを共重合する際には、上記遷移金属化合物(A)は、重合容積1リットル当たり、遷移金属原子に換算して、通常、約 $0.00005\sim 0.1$ ミリモル、好ましくは約 $0.0001\sim 0.05$ ミリモルの量で用いられる。有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常、約 $1\sim 10,000$ モル、好ましくは $10\sim 5,000$ モルとなるような量で用いられる。

【0277】イオン化イオン性化合物(B-2)は、遷移金属原子1モルに対して、ボロン原子が、通常、約 $0.5\sim 500$ モル、好ましくは $1\sim 100$ モルとなるような量で用いられる。有機アルミニウム化合物(B-3)は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常約 $10\sim 500$ モル、好ましくは $20\sim 200$ モルとなるような量で用いられる。

【0278】また有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)と有機アルミニウム化合物(B-3)とを併用する場合は、有機アルミニウム化合物(B-3)は、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)中のアルミニウム原子1モルに対して、通常、約 $0\sim 200$ モル、好ましくは約 $0\sim 100$ モルとなるような量で必要に応じて用いられる。イオン化イオン性化合物(B-2)と有機アルミニウム化合物(B-3)とを併用する場合は、有機アルミニウム化合物(B-3)は、イオン化イオン性化合物(B-2)中のボロン1モルに

対して、通常、0～1000モル、好ましくは約0～500モルとなるような量で用いられる。

【0279】水素は、重合に供されるオレフィンおよび極性基含有モノマーとの合計1モルに対して 10^{-5} ～1モル、好ましくは 10^{-4} ～ 10^{-1} モルとなるような量で用いられる。有機ケイ素化合物(C)を用いる場合は、遷移金属原子1モルに対して1～10000モル、好ましくは10～5000モルとなるような量で用いられる。

【0280】ジアルキル亜鉛化合物(D)は、遷移金属原子1モルに対して1～10000モル、好ましくは10～5000モルとなるような量で用いられる。重合に供される極性基含有モノマーと遷移金属原子1モルとの比は特に限定されないが、極性基含有モノマー／遷移金属原子モル比で通常1/100～10000/1、好ましくは1/10～5000/1の範囲である。

【0281】オレフィンと極性基含有モノマーとの共重合は、懸濁重合、溶液重合などの液相重合法、気相重合法あるいは高圧法いずれにおいても実施できる。液相重合法では、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化

炭化水素などの不活性炭化水素媒体を用いることができる。また、オレフィン自体を溶媒として用いることもできる。これらは組み合わせて用いてもよい。

【0282】オレフィンと極性基含有モノマーとの共重合における重合温度は、懸濁重合法を実施する際には、通常-50～100℃、好ましくは0～90℃の範囲であることが望ましく、溶液重合法を実施する際には、通常0～300℃、好ましくは20～250℃の範囲であることが望ましく、気相重合法を実施する際には、重合温度は通常0～120℃、好ましくは20～100℃の範囲であることが望ましい。また、高圧法を実施する際には、重合温度は通常50～1000℃、好ましくは100～500℃の範囲であることが好ましい。重合圧力は、通常、常圧ないし10MPa、好ましくは常圧ないし5MPaの条件下であり、高圧法の場合には、通常10～1000MPa、好ましくは50～500MPaの条件であり。重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0283】得られる極性基含有オレフィン共重合体の分子量は、水素、有機ケイ素化合物もしくはジアルキル亜鉛化合物の量を調整するか、または重合温度、重合圧力を変化させることによって調節することができる。

<極性モノマー含有量の測定法>

NMR測定条件； <鈴木国際殿：後日連絡します。>

400MHz ^1H -NMR (日本電子GSX-400)を使用。サンプルをo-ジクロロベンゼン- d_4 に約10重量%の濃度になるように溶解した後、約118℃で測定した。

【0284】

【発明の効果】本発明によると高い重合活性で極性基含有オレフィン共重合体を製造することができる。

【0285】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、極性基含有モノマー含有量は以下のようにして測定される。400MHz ^1H -NMR (日本電子GSX-400)を使用。サンプルをo-ジクロロベンゼン- d_4 に約10重量%の濃度になるように溶解した後、約118℃で測定する。

【0286】

【実施例1】十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製重合器にトルエン400mlを装入し、窒素を20リットル/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサン0.8000mmolを加え、次いでundecen-1-ol (シリカアルミナで乾燥後、減圧蒸留したもの)0.1000mmolを添加した。窒素の流通を停止し、エチレンを1

00リットル/時間の量で流通させた。

【0287】最後に、イソプロピリデン-(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド0.0008mmolを添加し、重合を開始し、常圧下75℃で15分間重合を行った後、少量のイソブチルアルコールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー0.90gが得られた。重合活性は4.5kg/mm \cdot Zr \cdot hrであり、得られたポリマーの融点は129.0℃であった。

【0288】

【実施例2】十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製重合器にトルエン400mlを装入し、窒素を20リットル/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサン1.1000mmolを加え、次いでundecen-1-ol (シリカアルミナで乾燥後、減圧蒸留したもの)0.15mmolを添加した。窒素の流通を停止し、エチレンを100リットル/時間の量で流通させた。

【0289】最後に、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド0.0160mmolとメチルアルミノキサン1.10

0.0 mmolとを室温で10分間接触したトルエンスラリー溶液を添加し、重合を開始し、常圧下75℃で30分間重合を行った後、少量のイソブチルアルコールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー6.67gが得られた。重合活性は0.83 kg/mol·Zr·hrであり、得られたポリマーの $[\eta]$ は3.82 dl/gであった。

【0290】

【実施例3】十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製重合器にトルエン400mlを装入し、窒素を20リットル/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサン1.1000 mmolを加え、次いでundecen-1-ol（シリカアルミナで乾燥後、減圧蒸留したもの）0.20 mmolを添加した。窒素の流通を停止し、エチレンを100リットル/時間の量で流通させた。最後に、(tert-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチルシクロペンタジエニル)シランチタニウムジクロリド0.0160 mmolとメチルアルミノキサン1.1000 mmolとを室温で10分間接触したトルエンスラリー溶液を添加し、重合を開始し、常圧下75℃で1時間重合を行った後、少量のイソブチルアルコールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー2.54gが得られた。重合活性は0.03 kg/mol·Zr·hrであり、得られたポリマーの $[\eta]$ は3.55 dl/gであり、融点は129.5℃であり、¹H-NMRによる極性基導入率は0.25モル%であった。

【0291】

【実施例4】十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製重合器にトルエン400mlを装入し、窒素を20リットル/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサン1.1400 mmolを加え、次いでundecen-1-ol（シリカアルミナで乾燥後、減圧蒸留したもの）0.20 mmolを添加した。窒素の流通を停止し、エチレンを100リットル/時間の量で流通させた。

【0292】最後に、ジメチルシリレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド0.0008 mmolとメチルアルミノキサン0.4300 mmolとを室温で10分間接触したトルエンスラリー溶液を添加し、重合を開始し、常圧下75℃で5分間重合を行った後、少量のイソブチルアルコールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー3.23gが得られた。重合活性は48.45 kg/

mol·Zr·hrであり、得られたポリマーの $[\eta]$ は9.37 dl/gであった。

【0293】

【実施例5】十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製重合器にトルエン400mlを装入し、窒素を20リットル/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサン1.1400 mmolを加え、次いでundecen-1-ol（シリカアルミナで乾燥後、減圧蒸留したもの）0.30 mmolを添加した。窒素の流通を停止し、エチレンを100リットル/時間の量で流通させた。

【0294】最後に、ジメチルシリレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド0.0016 mmolとメチルアルミノキサン0.4300 mmolとを室温で10分間接触したトルエンスラリー溶液を添加し、重合を開始し、常圧下75℃で5分間重合を行った後、少量のイソブチルアルコールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー2.46gが得られた。重合活性は18.45 kg/mol·Zr·hr、得られたポリマーの $[\eta]$ は7.89 dl/gであった。

【0295】

【実施例6】十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製重合器にトルエン400mlを装入し、窒素を20リットル/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、トリエチルアルミニウム0.480 mmolとundecen-1-ol（シリカアルミナで乾燥後、減圧蒸留したもの）0.480 mmolを室温で10分間前処理しておいたトルエン溶液を添加した。更に、メチルアルミノキサン1.1400 mmolを加え窒素の流通を停止し、エチレンを100リットル/時間の量で流通させた。

【0296】最後に、ジメチルシリレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド0.0020 mmolとメチルアルミノキサン0.4300 mmolとを室温で10分間接触したトルエンスラリー溶液を添加し、重合を開始し、常圧下75℃で2分間重合を行った後、少量のイソブチルアルコールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー3.63gが得られた。重合活性は36.3 kg/mol·Zr·hrであり、得られたポリマーの $[\eta]$ は4.97 dl/gであった。

【0297】

【実施例7】十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製重合器にトルエン400mlを装入し、窒素を20リットル/時間の量で流通させ、75℃で10分間保

持させておいた。これに、トリイソブチルアルミニウム 0.480mmol を加え、次いでundecen-1-ol (シリカアルミナで乾燥後、減圧蒸留したもの) 0.48mmol を添加した。3分間攪拌した後、メチルアルミノキサン 1.1400mmol を加え窒素の流通を停止し、エチレンを100リットル/時間の量で流通させた。

【0298】最後に、ジメチルシリレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド 0.0017mmol とメチルアルミノキサン 0.4300mmol とを室温で10分間接触したトルエンスラリー溶液を添加し、重合を開始し、常圧下75℃で2.5分間重合を行った後、少量のイソブチルアルコールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー3.00gが得られた。重合活性は42.3kg/mol·Zr·hrであった。

【0299】

【実施例8】十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製重合器にトルエン400mlを装入し、窒素を20リットル/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、トリイソブチルアルミ 0.750mmol を加え、次いでundecen-1-aldehyde (シリカアルミナで乾燥後、減圧蒸留したもの) 0.48mmol を添加した。3分間攪拌した後、メチルアルミノキサン 1.1400mmol を加え窒素の流通を停止し、エチレンを100リットル/時間の量で流通させた。

【0300】最後に、ジメチルシリレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド 0.0017mmol とメチルアルミノキサン 0.4300mmol とを室温で10分間接触したトルエンスラリー溶液を添加し、重合を開始し、常圧下75℃で2.5分間重合を行った後、少量のイソブチルアルコールを添加し重合を停止した。ポ

リマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー4.50gが得られた。重合活性は63.5kg/mol·Zr·hrであった。

【0301】

【実施例9】十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製重合器にトルエン400mlを装入し、窒素を20リットル/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、トリイソブチルアルミ 0.480mmol を加え、次いでdecene-1-amine (シリカアルミナで乾燥後、減圧蒸留したもの) 0.48mmol を添加した。3分間攪拌した後、メチルアルミノキサン 1.1400mmol を加え窒素の流通を停止し、エチレンを100リットル/時間の量で流通させた。

【0302】最後に、ジメチルシリレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド 0.0017mmol とメチルアルミノキサン 0.4300mmol とを室温で10分間接触したトルエンスラリー溶液を添加し、重合を開始し、常圧下75℃で2.5分間重合を行った後、少量のイソブチルアルコールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー0.80gが得られた。重合活性は11.3kg/mol·Zr·hrであった。

【0303】

【実施例10～実施例19】実施例1と同様な条件下、 α -オレフィンと極性基含有モノマーの種類と量、トリアルキルアルミニウム化合物の種類と量、および重合温度と重合時間を変化させて極性基含有オレフィン共重合体を製造した結果を表1に示した。

【0304】

【表1】

表 1

実施例	モノマー (μmol)	モノマー		モノマー		MAO (mmol)	7-ジ tert-ブチルアルミニウム		温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (分)	収量 (g)	[η] (dl/g)	重合 活性 (mol\%)	重合 活性 ($\times 2$)
		種類	流量 (mmol)	種類	量 (mmol)		種類	量 (mmol)						
10	25	イソ	2	アリル	40	1.57	TEA	48	50	105	5.05	0.41	0.33	0.12
11	25	イソ	2	アリル	40	1.57	TIBA	48	50	25	0.95	1.55	1.20	0.09
12	25	イソ	2	アリル	40	1.57	TEA	48	50	75	1.52	1.68	0.47	0.05
13	25	イソ	2	アリル	40	1.57	TIBA	48	50	75	1.26	1.96	0.22	0.04
14	2.5	イソ	50	アリル	40	1.57	TEA	48	80	5	5.25	0.54	6.56	22.5
15	25	イソ	50	アリル	40	1.57	TEA	48	50	8	6.25	0.55	0.53	1.50
16	25	イソ	20	アリル	40	1.57	TEA	48	50	8	3.27	0.55	0.10	0.98
17	25	イソ	50	アリル	40	1.57	TEA	48	50	8	5.10	0.62	5.13	1.37
18	25	イソ	20	アリル	40	1.57	TEA	48	50	8	3.91	0.58	0.11	1.05
19	25	7-tert-ブチル	100	アリル	4	1.57	TEA	4.8	50	15	2.20	0.68	0.93	0.88

*1: ジメチルシリレン (2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデン) 12-7-tert-ブチルアルミニウム ジルコニウムジクロリド

*2: 単位 $\text{kg}/\text{mmol-Zr} \cdot \text{hr}$

MAO: メチルアルミニウムキサン

TEA: トリエチルアルミニウム

TIBA: トリイソブチルアルミニウム

【0305】

【比較例1】十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製重合器にトルエン400mlを装入し、窒素を20リットル/時間の量で流通させ、75°Cで10分間保持させておいた。これに、エチルアルミニウムセスキクロリド0.480mmolを加え、次いでdecene-1-amine (シリカアルミナで乾燥後、減圧蒸留したもの) 0.48mmolを添加した。3分間攪拌した後、エチルアルミニウムセスキクロリド1.1400mmolを加え窒素の流通を停止し、エチレンを100リットル/時間の量で流通させた。

【0306】最後に、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 0.00

17mmolとエチルアルミニウムセスキクロリド0.4300mmolとを室温で10分間接触したトルエンスラリー溶液を添加し、重合を開始し、常圧下75°Cで2.5分間重合を行った後、少量のイソブチルアルコールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させる操作を行ったが、ポリマーは得られなかった。

【0307】

【実施例20】十分に窒素置換した内容量2リットルのステンレス (SUS) 製オートクレーブに、1-ブテン120g、三井ヘキサン 880ミリリットルおよびトリイソブチルアルミニウム1.50ミリモルを添加し

た。このSUS製オートクレーブを150℃まで加熱し、メチルアルミノキサン1.140ミリモルを加え、次いで下記式で表されるundecen-1-ol（活性アルミナで乾燥後、減圧蒸留したもの）1.350ミリモルを添加した。150℃を維持しながら、全圧が2.9MPaG

(30kg/cm²-G)となるようにエチレンで加圧した。

【0308】

【化95】



undecen-1-ol

【0309】一方、充分窒素置換した20mlのガラス製フラスコに、ジメチルシリレン(2-メチル-4,5-ペンゾ-1-インデニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド0.00075ミリモルとメチルアルミノキサン0.4300ミリモルとを室温で10分間接触したトルエンスラリー溶液を窒素で圧入し、さらに水素600NmIを圧入した。圧入後、オートクレーブを10分間、温度を150℃で維持し、圧力はエチレン加圧により圧入直後の圧力を維持した。少量のイソブチルアルコールを添加し重合を停止した。得られたポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリ

マー10.40gが得られた。重合活性は83kg/mol・Zr・hrである。

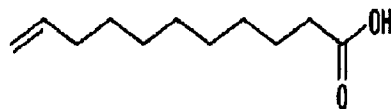
【0310】得られた極性基含有オレフィン共重合体の物性を表2に示す。

【0311】

【実施例21】undecen-1-olに代えて、下記式で表されるundecylenic acidを用いたこと以外は実施例20と同様にしてエチレンと1-ブテンと極性基含有モノマーとを重合した。

【0312】

【化96】



undecylenic acid

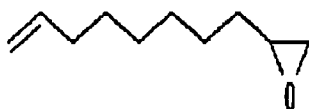
【0313】得られた極性基含有オレフィン共重合体の物性を表2に示す。

【0314】

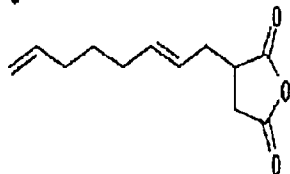
【実施例22】undecen-1-olに代えて、下記式で表される1,2-epoxy-9-deceneを用い、水素を550NmI用いたこと以外は実施例20と同様にしてエチレンと1-ブテンと極性基含有モノマーとを重合した。

【0315】

【化97】



1,2-epoxy-9-decene



(2,7-octadien-1-yl)succinic anhydride

【0319】得られた極性基含有オレフィン共重合体の物性を表2に示す。

【0320】

【実施例24】実施例23において、1-ブテンに代えてプロピレンを初期分圧で3kg/cm²圧入し、水素を加えずに重合温度80℃重合したこと以外は実施例23

【0316】得られた極性基含有オレフィン共重合体の物性を表2に示す。

【0317】

【実施例23】undecen-1-olに代えて、下記式で表される(2,7-octadien-1-yl)succinic anhydrideを用い、水素を550NmI用いたこと以外は実施例20と同様にしてエチレンと1-ブテンと極性基含有モノマーとを重合した。

【0318】

【化98】

と同様にしてエチレンとプロピレンと極性基含有モノマーとを重合した。得られた極性基含有オレフィン共重合体の物性を表2に示す。

【0321】

【表2】

表 2

	構成単位 (1)	構成単位 (2)	構成単位 (3)		組成 (モル比) (1) / (2) / (3)	Mw	HFR (g/10 分)	Mw/Mn	$\frac{T_{\alpha\beta}}{T_{\alpha\alpha} + T_{\beta\beta}}$
			R ¹	X ^e					
実施例 20	エレン	1-ブテン	C ₈ H ₁₈	-OH	88 / 11.5 / 0.5	110,000	4.2	2.8	0
実施例 21	エレン	1-ブテン	C ₈ H ₁₆	-COOH	88 / 11.75 / 0.25	100,000	5.9	2.2	0
実施例 22	エレン	1-ブテン	C ₈ H ₁₂	エチン基	88 / 11.75 / 0.25	130,000	2.3	2.3	0.05
実施例 23	エレン	1-ブテン	C ₈ H ₁₀	酸無水基	88 / 11.75 / 0.25	122,000	2.9	2.2	0.03
実施例 24	エレン	アビレン	C ₈ H ₁₀	酸無水基	80 / 19.75 / 0.25	131,000	2.3	2.5	0.02

フロントページの続き

(72)発明者 太田 誠治

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72)発明者 守屋 悟

千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB00A AB01A AC01A

AC10A AC28A AC31A AC39A

AC41A AC45A AC49A AC50A

BA00A BA01B BA02B BA03B

BB00A BB01B BB02B BC12B

BC15B BC16B BC17B BC19B

BC24B BC25B BC28B BC29B

EB02 EB03 EB23 EB25 EB26

EC02 EC04 GA26

4J128 AA01 AB00 AB01 AC01 AC10

AC28 AC31 AC39 AC41 AC45

AC49 AC50 AD00 BA00A

BA01B BA02B BA03B BB00A

BB01B BB02B BC12B BC15B

BC16B BC17B BC19B BC24B

BC25B BC28B BC29B EB02

EB03 EB23 EB25 EB26 EC02

EC04 GA26